

Citation 6

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-301144

(43)Date of publication of application : 15.10.2002

(51)Int.Cl.

A61L 9/01

A61L 9/14

(21)Application number : 2001-106306

(71)Applicant : SHISEIDO CO LTD

(22)Date of filing : 04.04.2001

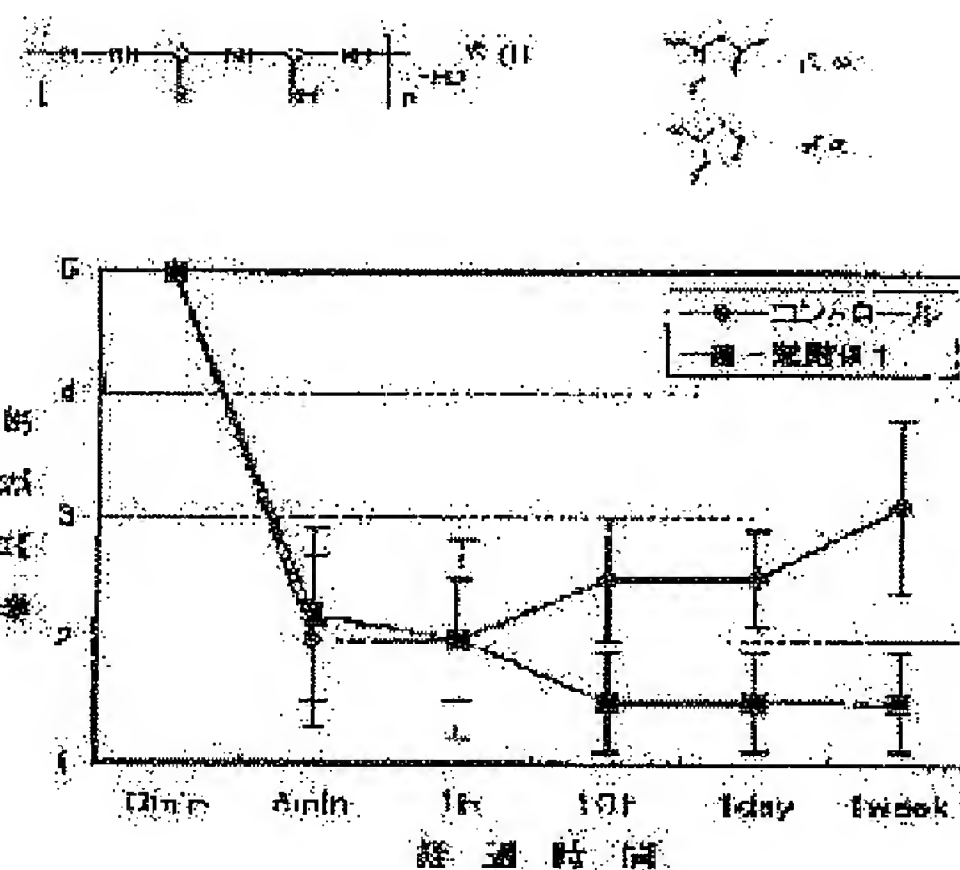
(72)Inventor : TEJIMA HIROSHI
OGAWA SHIGEYUKI
ITO KENZO

(54) ANTIBACTERIAL DEODORANT COMPOSITION, ANTIBACTERIAL WIPING SHEET AND DEODORIZING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a deodorant composition having excellent deodorizing effect with respect to the malodor of a space, especially a malodor in a water treatment area such as sewerage or the like, and a deodorizing method for a space using the same.

SOLUTION: The antibacterial deodorant composition contains a biguanidine polymer represented by formula (1), chloromethylisothiazolinone represented by formula (2) and/or methylisothiazolinone represented by formula (3), glycol and water. Especially, the antibacterial deodorant composition contains the biguanidine polymer and glycol in a weight ratio of 1:250-15:1. The space deodorizing method uses the antibacterial deodorant composition in a fine particulate state by atomizing the same.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An antibacterial deodorizer composition comprising:

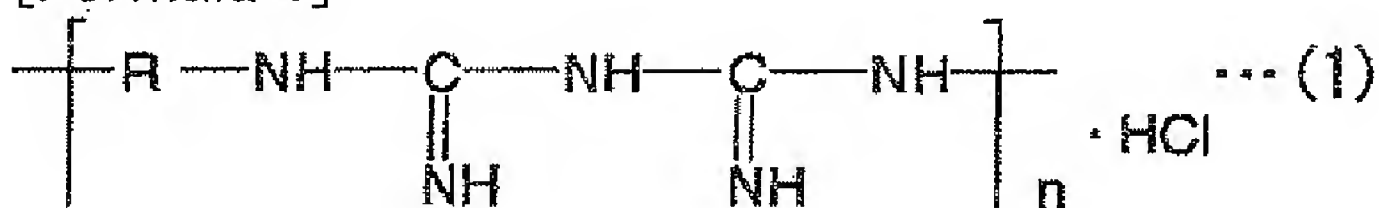
BIGUANI gin polymer shown with a following general formula (1).

Methyliso thiazoline one expressed with chloromethyl iso thiazoline one and/or a following general formula (3) which are expressed with a following general formula (2).

Glycol.

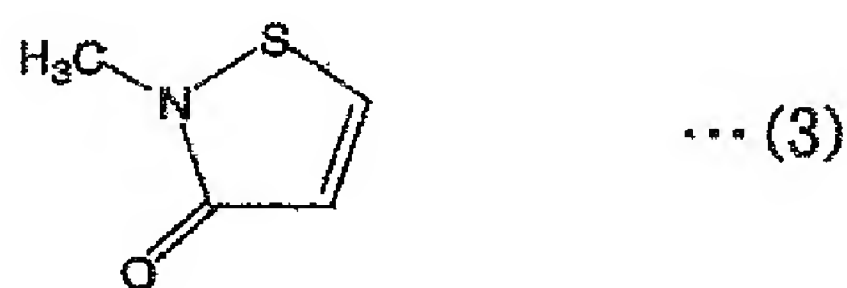
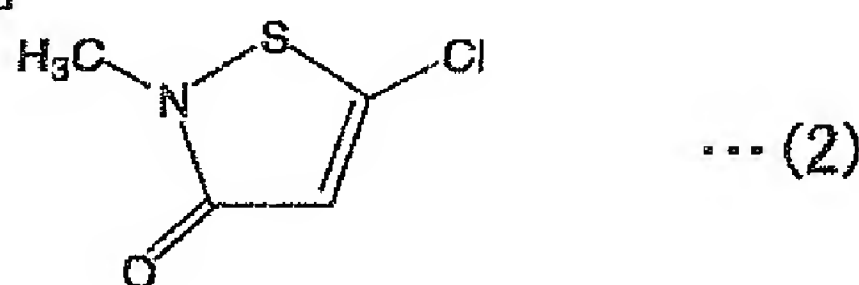
Water.

[Formula 1]



(R is a with a carbon number of ten or less alkylene group among a formula, and n is 20 or less positive number as an average)

[Formula 2]



[Claim 2]In the constituent according to claim 1, loadings of BIGUANI gin polymer in the constituent whole quantity are 0.01 to 20 % of the weight, An antibacterial deodorizer composition, wherein loadings of chloromethyl iso thiazoline one and/or methyliso thiazoline one are 0.0000075 to 0.0075 % of the weight.

[Claim 3]An antibacterial deodorizer composition characterized by glycol being one sort chosen from propylene glycol, a butylene glycol, isopropanal pyrene glycol, dipropylene glycol, and a polyethylene glycol, or two sorts or more in the constituent according to claim 1 or 2.

[Claim 4]An antibacterial deodorizer composition characterized by loadings of glycol being 1 to 30 % of the weight among a constituent in the constituent according to any one of claims 1 to 3.

[Claim 5]An antibacterial deodorizer composition characterized by weight ratios of BIGUANI gin polymer:glycol being 1:250-15:1 in the constituent according to any one of claims 1 to 4.

[Claim 6]An antibacterial deodorizer composition characterized by R of a general formula (1) being $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2-$ in the constituent according to any one of claims 1 to 5.

[Claim 7]An antibacterial deodorizer composition deodorizing an industrial smell which consists

of a malodorous substance produced by microorganism by sprinkling in the constituent according to any one of claims 1 to 6.

[Claim 8]A deodorizing method using it making the antibacterial deodorizer composition according to any one of claims 1 to 7 atomize and atomize.

[Claim 9]A deodorizing method, wherein particle diameter of an antibacterial deodorizer composition atomized in a method according to claim 8 is 10–500 micrometers.

[Claim 10]A toilet sheet impregnating a nonwoven fabric with the constituent according to any one of claims 1 to 7.

[Claim 11]A nonwoven fabric in a toilet sheet of claim 10 Polyolefin system resin, A toilet sheet comprising at least one or more sorts chosen from thermoplastics and pulp system textiles of polyester system resin, polyamide system resin, polyacrylic ester system resin, and polyurethane system resin.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the improvement of a deodorant effect to the deodorizing method which used an antibacterial deodorizer composition, an antibacterial toilet sheet, and it, especially what is called a secondary offensive odor (odor like a dustcloth, and mold odor) from microorganism.

[0002]

[Description of the Prior Art]In response to the fact that needs grow [the sense of values of the consumers who ask for a recent years more comfortable life space, or], various aromatics, and a deodorizer and a deodorant are developed and used. Many things which make dosage forms gel as home use, and vaporize a perfume component and a deodorizing component into the air as a typical deodorizer are marketed. However, the actual condition is thinking from the vaporization rate of a deodorizing component in the deodorizer of this type, and the offensive odor molecule in the gaseous phase and contact of a deodorization raw material fully not being brought about, but not having come to achieve effect. The deodorization goods combined with other aromatics do not have a change in respect of the vaporization rate of the goods of a gel base, and a deodorization compound fundamentally, either.

[0003]There was a problem that the offensive odor from microorganism generated from the circumference of water, such as a kitchen sink, in summer especially in - ***** was not easily deodorized by the method of masking on the other hand. In garbage bins, such as space of garbage destroying by fire, there was a tendency for putrefaction to advance at the times of the rise of temperature, such as summer, and for an offensive odor to become strong.

[0004]Some offensive odors which a microorganism generates are various. For example, although 2-methyliso borneol and diosmin are mentioned as a typical offensive odor which mold generates, since a bacterial flora is not a single kind, an offensive odor is also mixing of some compounds.

[0005]Then, in order to deodorize the offensive odor of these versatility from before, many chemical deodorizers were proposed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, there was no deodorizer which fully gives a deodorant effect to the offensive odor which such a microorganism produces. Because, the offensive odor which a microorganism produces and drifts to space did not have a deodorizer which becomes a situation where an offensive odor is again produced by activity of a microorganism, and fully gives an effect, even if the chemical which constitutes an offensive odor was deodorized.

[0007]Thus, the actual condition is that the deodorizer composition which has antibacterial properties removable certainly, safely, and easily to the offensive odor generated from a microorganism is not yet developed.

[0008]Therefore, the technical problem of this invention aims at providing the deodorizer composition which has antibacterial properties which can remove all the offensive odors generated from a microorganism certainly, safely, and easily.

[0009]About this point, the invention of the deodorizer composition for space using BIGUANI gin polymer is carried out in JP,9-262275,A. Although deodorization to the extensive offensive odor which could not be accomplished in conventional technology about the method of space deodorization using BIGUANI gin polymer was enabled, about the offensive odor continuously produced like an offensive odor from microorganism, continuation of an effect was difficult.

[0010]About BIGUANI gin polymer, it is shown that there is an effective antibacterial effect by low concentration to a certain gram positive bacterium and Gram negative bacterium. However, it is known that an effect is also simultaneously inferior to a bacteria spore and true fungi. For example, the minimum density the antibacterial properties over six sorts of microorganisms of BIGUANI gin polymer are accepted to be to drawing 1 is shown. Although remarkable validity is shown from drawing 1 to the Staphylococcus aureus (Staphylococcus aureus) of gram positive bacterium, It turns out that so much antibacterial properties are not accepted to other microorganisms containing Aspergillus niger (Aspergillus niger) and the Candida albicans (Candida albicans) of true fungi. Therefore, continuation of the deodorant effect over the offensive odor which true fungi produce only by BIGUANI gin polymer is difficult.

[0011]The invention in JP,9-262275,A takes into consideration about the volatility of pharmaceutical preparation, and provides the dosage form design with few volatilization residues. A dosage form design which makes the minimum the volatilization residue in the case of the deodorizer composition made to emit a deodorizer composition with aerosol etc. by this is made possible.

[0012]On the other hand, JP,9-262275,A is characterized by volatile high pharmaceutical preparation with the combination of lower alcohol and BIGUANI gin polymer. Therefore, when sprinkled by space in mist etc., the liquid phase state needed improvement about the durability of deodorization effect short.

[0013]JP,9-262275,A -- in accordance with the feature solidified when it dries as a feature which polymer itself has and a moisture content falls, it has BIGUANI gin polymer with the deodorant effect outstanding to the extensive offensive odor to kick. Therefore, there was also a problem of getting blocked easily required fine pores to spray, such as nozzles, such as a natural spray and aerosol.

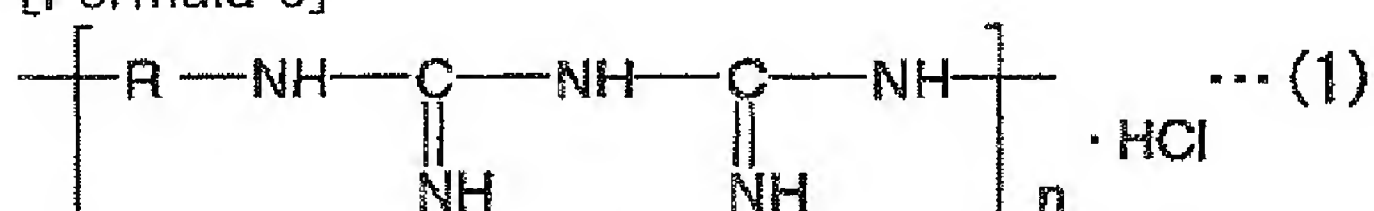
[0014]This invention is made in view of said conventional technology, and the first purpose is to provide the deodorizer composition and deodorizing method of the circumference of water, such as sewage, effective in an offensive odor. The second purpose of this invention is to provide the deodorizer composition which has antibacterial properties to the microorganism which produces a malodorous component. The third purpose of this invention is to provide the outstanding antibacterial toilet sheet.

[0015]

[Means for Solving the Problem]In order to attain said purpose, as a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly, BIGUANI gin polymer, When examination was advanced about an antibacterial deodorizer composition which makes an active principle chloromethyl iso thiazoline one and/or methyliso thiazoline one, it found out that an antibacterial deodorizer excellent in deodorization and an antibacterial effect was obtained. This antibacterial deodorizer composition containing glycol is excellent also in the durability of deodorization and an antibacterial effect, and excellent also in a point of safety. It excels in a deodorant effect, an antibacterial effect, and its durability as mentioned above, finds out that an antibacterial deodorizer composition with high safety is obtained, and came to complete this invention.

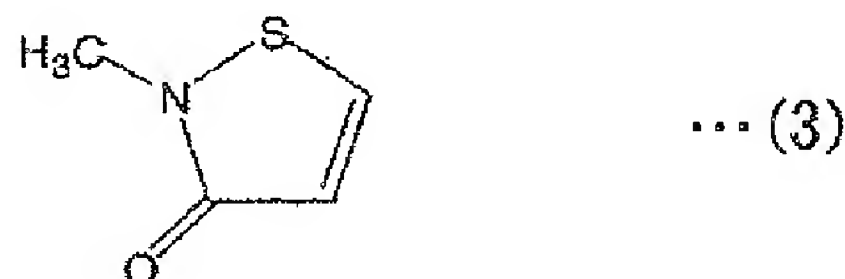
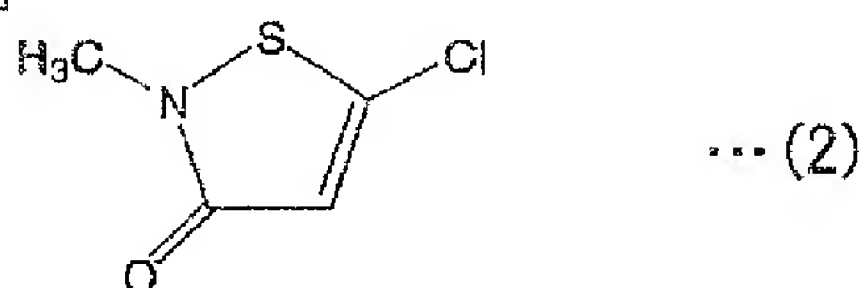
[0016]Namely, BIGUANI gin polymer an antibacterial deodorizer composition of this invention is indicated to be with a following general formula (1), Methyliso thiazoline one expressed with chloromethyl iso thiazoline one and/or a following general formula (3) which are expressed with a following general formula (2), glycol, and water are contained.

[Formula 3]



(R is a with a carbon number of ten or less alkylene group among a formula, and n means 20 or less positive number)

[Formula 4]



[0017]In the antibacterial deodorizer composition of this invention, it is preferred that the loadings of account BIGUANI gin polymer of constituent whole-quantity Nakamae are [the loadings of 0.01 to 20 % of the weight chloromethyl iso thiazoline one, and/or methyliso thiazoline one] 0.0000075 to 0.0075 % of the weight during a presentation.

[0018]In an antibacterial deodorizer composition of this invention, it is preferred that glycol is one sort chosen from propylene glycol, a butylene glycol, isopropanal pyrene glycol, dipropylene glycol, and a polyethylene glycol or two sorts or more. It is preferred for loadings of glycol that it is 1 to 30 % of the weight among a constituent.

[0019]It is preferred that said glycols are 1:250-15:1 in a ratio of BIGUANI gin polymer:glycol.

[0020]It is preferred that R of said general formula (1) is $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2-$.

[0021]An antibacterial deodorizer composition of this invention deodorizes an industrial smell which consists of a malodorous substance produced with mold or bacteria by sprinkling.

[0022]A deodorizing method using an antibacterial deodorizer composition of this invention atomizes an antibacterial deodorizer composition concerning this invention, and makes it emit in the air. It is preferred that particle diameter of an atomized antibacterial deodorizer composition is 10-500 micrometers.

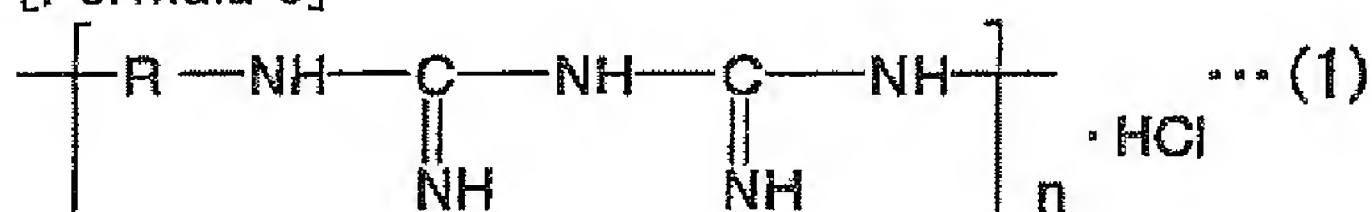
[0023]A toilet sheet of this invention impregnates a nonwoven fabric with said antibacterial deodorizer composition. It is preferred for said nonwoven fabric to comprise at least one or more sorts chosen from thermoplastics and pulp system textiles of polyolefin system resin, polyester system resin, polyamide system resin, polyacrylic ester system resin, and polyurethane system resin.

[0024]

[Embodiment of the Invention]It impregnates with the nonwoven fabric as a deodorizer for spraying which is mist-ized and is made to emit in the air, etc., and especially the antibacterial deodorizer composition of this invention can be used as a toilet sheet. Hereafter, an embodiment of the invention is described in detail.

[0025]BIGUANI gin polymer as used in antibacterial deodorizer composition this invention means the compound which has the structure shown in said general formula (1).

[Formula 5]



(R is a with a carbon number of ten or less alkylene group among a formula, and n means 20 or less positive number)

[0026]In said general formula (1), R expresses a with a carbon number of ten or less alkylene group, and does not ask **** by straight chain shape or branching. As an example of R, for example A methylene group, ethylene, a propylene group, Although a butylene group, a pentamethylene group, a hexamethylene group, a heptamethylene group, an octamethylene group,

a nonamethylene group, a decamethylene group, an isopropanal pyrene group, 2-methylhexamethylene group, etc. are mentioned, R is polyhexamethylene BIGUANI gin hydrochloride which is a hexamethylene group especially preferably as BIGUANI gin polymer of this invention.

[0027]A commercial item may be used although BIGUANI gin polymer of this invention is compoundable using a publicly known synthesizing method. As a commercial item, Proxel IB (trade name of AVICIA) and BG-1R (trade name of Sanyo Chemical Industries, Ltd.) is preferred as 20% solution of BIGUANI gin polymer. Guanidine and a BIGUANIJIN system compound are compounds accepted about a functional effect of deodorization from before, and pharmaceutical preparation for toilets which used a pharmaceutical form as gel beads is indicated by JP,5-56728,A, JP,51-5452,B, and JP,4-225889,A. However, these have a solid or the shape of a semi solid, and even if they see from a point of shape or directions, they differ from a liquefied deodorizer composition of this invention which deodorizes the whole space clearly.

[0028]BIGUANI gin polymer concerning this invention is indicated as a deodorant composition also in United States patent No.4,946,672. However, in said United States patent, there was no proposal combined with an antimicrobial agent which has an effect in true fungi. On the other hand, although things various also about an antimicrobial agent are known, there is nothing are satisfied with both sides of safety and an effect of as a deodorizer for space spraying. If it is a deodorizer for spraying, using a deodorizer of United States patent No.4,946,672 statement as a deodorizer composition made into the purpose of this invention, a problem of a volatilization residue will be produced. In said United States patent, using glycol and water as a solvent is not indicated at all, and, of course, examination for lessening the durability of an effect and a jam of micropore by glycol and water as much as possible has not constituted it at all, either.

[0029]Sterilization and a deodorizing composition which combined a germicide and a deodorizer in an invention of some, such as JP,4-99571,A, JP,10-328284,A, and JP,2000-005291,A, are proposed. However, continuation of high safety and a deodorant effect is not considered.

[0030]chloromethyl iso thiazoline one and/or methyliso thiazoline one concerning this invention -- a law -- it being able to do, even if it compounds by a method, but. KATHON CG (ROHM ANDHAAS) which consists of about 3:1 about 1 to 2% of mixture solution of both 5-chloro-2-methyl-4-iso thiazoline 3-one and/or 2-methyl-4-iso thiazoline 3-one may be used. It is easily dissolvable to water and this compound is a suitable raw material for a deodorizer for the purpose of spraying.

[0031]In an antibacterial deodorizer composition of this invention, water and glycol are used as a solvent. When this invention persons examine glycol, glycol Propylene glycol, Dipropylene glycol, 1, three butylene glycols, 1, four butylene glycols, It found out that continuation of a deodorant effect was accepted by a polyethylene glycol of 1, two butylene glycols, isopropanal pyrene glycol, PEG400, PEG1000, PEG1500, and PEG20000 grade. About glycol used by this invention, ethylene glycol, propylene glycol, 1, three butylene glycols, isopropanal pyrene glycol, and dipropylene glycol are preferred from a viewpoint of a rate of a volatilization residue.

[0032]As for loadings of glycol in an antibacterial deodorizer composition of this invention, 1 to 30 % of the weight is preferred among the whole constituent. If less than 1 % of the weight, since the durability of a deodorant effect may not be acquired, it is not desirable.

[0033]When 1:250-15:1 boiled glycol comparatively and it was blended in a weight ratio with BIGUANI gin polymer:glycol as a solvent of this antibacterial deodorizer composition, it found out that a thing which BIGUANI gin polymer hardens by drying and which is not in things was obtained. It excels also in the durability of an effect, and also when sprinkling this antibacterial deodorizer composition containing glycol, it does not make fine pores, such as a nozzle, produce a jam that it is hard to harden by drying.

[0034]In an antibacterial deodorizer composition of this invention, loadings of account BIGUANI gin polymer of constituent whole-quantity Nakamae 0.01 to 20 % of the weight, Although it is preferred that loadings of chloromethyl iso thiazoline one and/or methyliso thiazoline one are 0.0000075 to 0.0075 % of the weight during a presentation, It is still more preferred that BIGUANI gin polymer is [0.1 to 10 % of the weight, KURORORU methyliso thiazoline one, and/or methyliso thiazoline one] 0.000015 to 0.0015 % of the weight. If there are few loadings of chloromethyl iso

thiazoline one and/or methyliso thiazoline one in there being few loadings of BIGUANI gin polymer than 0.01 % of the weight than 0.0000075 % of the weight. Sufficient synthetic antibacterial effect is not acquired to a microorganism which produces a malodorous component, but a deodorant effect may be inferior.

[0035]In this invention, other ingredients usually used in addition to an essential ingredient mentioned above, for example, a solvent, oil, a surface-active agent, an antiseptic, an ultraviolet ray absorbent, perfume, a coloring material, etc. can be suitably blended in the range which does not spoil an effect of this invention.

[0036]An antibacterial deodorizer composition of this invention is suitable for sprinkling by offensive odor environment which contains many moisture which a microorganism inhabits easily, and suitable for deodorization of a kitchen garbage smell called especially mold odor, a sewage smell, a stinking air-conditioner smell from an exhaust port, etc.

[0037]A toilet sheet which applies or impregnated a nonwoven fabric with an antibacterial deodorizer composition in toilet sheet this invention becomes one sheet or an absorber laminated two or more sheets from a sheet impregnated with an antibacterial deodorizer composition of this invention about a nonwoven fabric.

[0038]Although there is a statement about BIGUANI gin polymer which is an active principle of this invention being effective in deodorization of an offensive odor which drifts to space by mist-ization, especially a tobacco smell about JP,9-262275,A, impregnating with a nonwoven fabric and considering it as a toilet sheet is not indicated at all.

[0039]If it consists of a formation material which usually constitutes a nonwoven fabric used for a toilet sheet as the above-mentioned nonwoven fabric used in this invention, it can use without restriction especially. As for basis weight of the above-mentioned nonwoven fabric, it is preferred that it is $10 - 80 \text{ g/m}^2$, and it is still more preferred that it is $30 - 60 \text{ g/m}^2$. It is not [that aesthetic property does not improve in many cases] desirable, if problems, such as a tear, arise that the above-mentioned basis weight is less than 10 g/m^2 at the time of processing and 60 g/m^2 is exceeded undesirably.

[0040]As for baked strength of a toilet sheet of this invention, it is preferred that MD directions are $1-10 \text{ kg/25 mm}$, and it is preferred that CD directions are $0.8-5 \text{ kg/25 mm}$. As for wet strength, it is preferred that MD directions are $0.5-5 \text{ kg/25 mm}$, and it is preferred that CD directions are $0.2-3 \text{ kg/25 mm}$. Here, the above-mentioned baked strength and the above-mentioned wet strength are carried out as following, respectively, and are measured. Baked strength; a toilet sheet of this invention was cut down at 25 mm in width, and it was considered as a sample. As this sample, the cross direction created a thing of MD directions of a sheet, and a thing of a CD direction, respectively. Intensity at the time of fracturing an obtained sample on condition of the following using a tensilon hauling testing machine was measured, and each of MD directions and a CD direction was measured. distance between zippers; -- 100-mm hauling speed; -- 300 mm/min wet strength; -- a sample was impregnated with water of 200% of the weight of weight of weight of this sample, and it measured like the above-mentioned baked strength.

[0041]As for basis weight of the whole toilet sheet of this invention, it is preferred to consider it as $30 - 60 \text{ g/m}^2$, and, as for thickness, it is preferred to be referred to as 0.1-1.0 mm.

[0042]On a toilet sheet of this invention, various kinds of additive agents added by the further usual toilet sheet etc. can be added suitably.

[0043]A toilet sheet of this invention is used for uses, such as odor prevention of a paper towel for care for adults, a disposable dustcloth, a kitchen paper, a garbage can, etc., and odor prevention of an abandonment box of sanitary items, for example.

[0044]In the above-mentioned laminated material, if two or more above-mentioned nonwoven fabrics are laminated, the number of sheets in particular laminated will not be restricted, but 1-6 sheets are preferred.

[0045]As for thickness of the above-mentioned nonwoven fabric, it is preferred that it is 0.1-1 mm, and it is still more preferred that it is 0.1-0.3 mm.

[0046]A method of mist-izing and making it emit in the air as a deodorizing method using an

antibacterial deodorizer composition of deodorizing method this invention is preferred. There are a method of specifically atomizing in very small quantities with a method of filling up with aerosol preparation into a cylinder and spraying, a method of mist-izing a fed antibacterial deodorizer composition and providing it from fine pores, a method of mist-izing using a container like an atomizer, an ultrasonic vibrator, etc., etc. The method of atomizing in very small quantities with an ultrasonic vibrator can control particle diameter and a spray volume of mist easily. Since it is [floating time] longer to carry out minuteness making of the particle diameter of mist, there is a tendency for a deodorant effect to become high, and as particle diameter, it is 20–500 micrometers, and is 50–200 micrometers preferably.

[0047] As a deodorizing method as one more using an antibacterial deodorizer composition of this invention, a method of using a gestalt of said toilet sheet can be mentioned. A method of sticking beforehand in containers, such as a garbage can which a method of deodorizing by wrapping or it wipes what generates an offensive odor as a deodorizing method which applied or impregnated with a nonwoven fabric and used an antibacterial deodorizer composition of this invention as a pure cloth, and a thing which generates an offensive odor further accumulate, is preferred.

[0048] An example is given to below and this invention is explained to it in detail. Especially loadings are weight % as long as it is unstated.

Evaluation this invention persons of an antibacterial deodorizer composition of this invention checked the deodorant effect using a constituent of the example 1 of an examination concerning this invention which blended chloromethyl iso thiazoline one of an antimicrobial agent, and methyliso thiazoline one with BIGUANI gin polymer shown in Table 1, and glycol. Except for chloromethyl iso thiazoline one of the example 1 of an examination, and methyliso thiazoline one, what blended ethanol instead of 1 and 3 butylene glycol was considered as comparison and contrast (control).

[0049]

[Table 1]

Ingredient Control Example of examination 1 BIGUANI gin polymer (20% solution) 5.0 5.0 ethanol 5.001, three butylene glycols 0 5.0 chloromethyl iso thiazoline one / methyliso thiazoline one (a total of about 1.5% solution)

0 0.5 purified water 90.0 89.5 [0050] Organic-functions evaluation was performed using the common panel (n= 5) about the antibacterial deodorizer composition which comprised a formula of the <deodorization test> above-mentioned table 1. The experimental method was based on the simultaneous comparison which used the Erlenmeyer flask of 1L. Ammonia and trimethylamine were used as a source of an offensive odor. 0.01% of the weight of solution [0.02 ml of] of ammonia was put into two flasks, respectively, and it was neglected for 10 minutes. The deodorizer by control and the example 1 of an examination was put in after that, and it judged 1 hour after after [of an after / 5 minutes] 30 minutes, and one day afterward. The judgment followed the decision table of the following table 2. The deodorization examination to amine was done using 0.01% of the weight of solution [0.02 ml of] of trimethylamine in the similar way. Organic-functions evaluation was performed using the common panel (n= 2) about the exhaust port of the kitchen. About the experimental method, two sink-corner strainers for kitchen garbages were prepared, after having you use it for one week, each deodorizer was sprayed, and immediately after (5 minutes) and the 1-hour, 10-hour, one-day, and one-week back were compared.

[0051]

[Table 2]

offensive odor intensity the valuation basis 5 — 4 sensed very strong — it senses strong 3 — it senses clear 2 — it senses faint 1 — it does not feel [0052] The deodorant effect over ammonia of the antibacterial deodorizer composition of this invention is shown in drawing 2. It turns out that both are enough deodorized when it compares with control at the time of the first stage (0min) about the organic-functions evaluation in the control and the example 1 of an examination over ammonia as shown in drawing 2, but it passes, and the example 1 of an examination is sometimes deodorizing more notably. It was shown that the antibacterial deodorizer composition of this invention deodorizes the bad smell of ammonia effectively for a short time, and an effect

continues from this result.

[0053]The effect over trimethylamine of the antibacterial deodorizer composition of this invention is shown in drawing 3. It turns out that both are enough deodorized when it compares with control at the time of the first stage (0min) about the organic-functions evaluation in the control and the example 1 of an examination over trimethylamine as shown in drawing 3, but it passes, and the example 1 of an examination is sometimes deodorizing more notably. It was shown that the antibacterial deodorizer composition of this invention deodorizes the bad smell of trimethylamine effectively for a short time, and an effect continues from this result.

[0054]The deodorant effect over the kitchen sink-corner strainer of the antibacterial deodorizer composition of this invention is shown in drawing 4. It turns out that both are enough deodorized when it compares with control at the time of the first stage (0min) about the organic-functions evaluation in the control and the example 1 of an examination over the sink-corner strainer of a kitchen as shown in drawing 4, but it passes, and the example 1 of an examination is sometimes deodorizing more notably. It was shown that the antibacterial deodorizer composition of this invention deodorizes the bad smell of the sink-corner strainer of a kitchen effectively for a short time, and an effect continues from this result.

[0055]This invention persons did the examination to TSUMARI of the nozzle in the constituent of the example 1 of an examination.

The nozzle diameter made the jam for a <nozzle, i.e., examination,> nozzle ten continuation spray with a 0.25 mm (phi) atomizer chip, and it went repeatedly one week afterward. A valuation basis is shown below.

[A jam for a nozzle]

O ** which did not produce a jam at all -- x jam which produced the jam for a while was produced [0056]This invention persons evaluated the stability of the constituent of the example 1 of an examination by viewing. The valuation basis is as follows.

[Stability]

O x change is slightly accepted to be to the appearance of a constituent by the appearance of change-less ** constituent Change is observed in the appearance of a constituent. [0057]The result of an examination of the stability of the example 1 of an examination and a nozzle that is, is shown in Table 3. This invention persons also summarized the result of said deodorization examination in Table 3 collectively. In Table 3, it evaluated about the deodorant effect of 5 minutes and one week after. The valuation basis is as follows.

[Deodorant effect]

O In ** offensive odor intensity or more by two whose O offensive odor intensity whose offensive odor intensity is smaller than 2 is smaller than three, x offensive odor intensity smaller than 4 or more by three is four or more. [0058]

[Table 3]

Ingredient Control Example of examination 1 stability O.O pH 5.44 5.47 nozzles -- that is, (intermittent operation). Deodorant effect (ammonia) 5 minutes after x O O. O Deodorant effect of 5 minutes after (trimethylamine) Deodorant effect (kitchen sink-corner strainer) 5 minutes after O O Deodorant effect (ammonia) one week after O O Deodorant effect (trimethylamine) one week after OO Deodorant effect (kitchen sink-corner strainer) ** O one week after O O

[0059]As shown in Table 3, the glycol unblended sample (control) raised the malfunction considered to be blinding, but it turns out that the glycol combination article (example 1 of an examination) has improved notably. The antibacterial deodorizer composition of this invention being deodorized effectively in a short time, and excelling from this result, to a jam for a nozzle in the case of the durability of an effect and space spraying was shown.

[0060]The loadings this invention persons of chloromethyl iso thiazoline one and methyliso thiazoline one considered the suitable formula of the antibacterial high deodorizer composition of a deodorant effect to the offensive odor from microorganism represented by the fungus.First, the constituent of the following table 4 examined the loadings of chloromethyl iso thiazoline one and methyliso thiazoline one.

[0061]

[Table 4]

Example of an examination Ingredient 2 3 4 56 BIGUANI gin polymer (20% solution) 4.0 4.04.0 4.0 4.01, three butylene glycols 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0KATHON CG (*) 0.0005.0.001 0.01 0.1 0.5 purified water 90.9995 90.999 90.99 90.9 90.5 loadings (chloromethyl iso thiazoline one + methyliso thiazoline one) 0.0000075 0.000015 0.00015. 0.0015 0.0075 stability (appearance). O O O O O pH 5.43 5.43. 5.43 5.44 Deodorant effect of 5.455 minutes after (ammonia) Deodorant effect (trimethylamine) 5 minutes after O O O O O Deodorant effect (kitchen sink-corner strainer) 5 minutes after O O O O O Deodorant effect (ammonia) one week after O O O O O. O Deodorant effect (trimethylamine) one week after O O O O Deodorant effect (kitchen sink-corner strainer) one week after O O O O O O O O O O* chloromethyl iso thiazoline one / methyliso thiazoline one (a total of about 1.5% solution)

[0062]When the loadings of KATHON CG are made to increase as shown in Table 4, although there is no difference about the effect at the time of the first stage, about continuation of a deodorant effect, it turns out that there is the one where combination of KATHON CG is higher. The loadings of chloromethyl iso thiazoline one and/or methyliso thiazoline one are understood that more than 0.000015 % of the weight (0.001 % of the weight of solution) is more preferred from the deodorant effect of one week after (kitchen sink-corner strainer).

[0063]the kind of glycol -- next, the constituent of Table 5 examined the kind of glycol.

[0064]

[Table 5]

Ingredient Example of examination 7 Example of example of examination 8 examination 9 BIGUANI gin polymer (20% solution) 4.0 4.0 4.01, three butylene glycols 5.0 0 0 propylene glycol 0 5.0 Zero polyethylene glycol 1500 0.0 5.0KATHON CG (*) 0.1. 0.1 0.1 purified water 90.9 90.9. 90.9 stability O O O pH 5.43.5.44 Jam for 5.41 nozzles Deodorant effect (kitchen sink-corner strainer) 5 minutes after O O O -- ** Deodorant effect (kitchen sink-corner strainer) one week after O O O O O O* chloromethyl iso thiazoline one / methyliso thiazoline one (a total of about 1.5% solution)

[0065]it turns out that it is almost same about an effect about the kind of glycol so that more clearly than the above-mentioned table 5, but when the way which is low-grade glycol when the state after a volatilization residue and volatilization is compared sprinkles, it is surmised that it is desirable in respect of a jam in fine pores, such as a nozzle.

[0066]BIGUANI gin polymer: This invention persons used the deodorizer composition of following Table 6 and 7 for the weight ratio pan of glycol, and examined the weight ratio of BIGUANI gin polymer:glycol to it.A test method and a valuation basis are as aforementioned, and the deodorant effect was performed to the kitchen sink-corner strainer.

[0067]

[Table 6]

Example of an examination Ingredient 10 11 12 1314.15 16 BIGUANI gin polymer (20% solution).0.08 0.4 1.0 2.4 5.0. 5.0 5.01 and three butylene glycols . 50.0 40.0 25.0 20.0. 15.0 10.0 1.0KATHON. CG (*) 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 purified water 49.91 59.59 73.99 77.59 79.99 84.99 93.99 weight ratios (BIGUANI gin polymer: glycol) 1:3125 1:500 1:125 1:42. 1:15 1:10 1:1 stability O O. O O O O O pH 6.30 5.78. 5.48 5.44 5.43 5.43 5.45 deodorant-effect (after 5 minutes) ** O O O O O O deodorant effect (after one week) ** ** O O O O O* chloromethyl iso thiazoline one / methyliso thiazoline one (a total of about 1.5% solution)

[0068]

[Table 7]

Example Ingredient 17 18 19 20 21 BIGUANI gin polymer (20% solution) 25.0 50.0 40.0 50.0 50.01, three butylene glycols 1.0 1.0 0.4 0.4 0.08KATHON.CG (*) 0.01 0.01 0.01. 0.01 0.01 purified water 73.99 48.99. 59.59 49.59 49.91 weight ratios (BIGUANI gin polymer: glycol) 5:1 10:1 20:1 25:1 125:1 stability O O O O O pH 5.51 5.51 5.53 5.52 5.53 deodorant effects (after 5 minutes).O O O O O -- deodorant effect (after one week) O O O O O* chloromethyl iso thiazoline one / methyliso thiazoline one (a total of about 1.5% solution)

[0069]When the rate of BIGUANI gin polymer (20% solution) and 1 and 3 butylene glycol was set to 1:3125-125:1, each contents state was more stable than Tables 6 and 7. BIGUANI gin polymer: It turns out that there is a tendency for the durability of about 1:250 - about 15:1 deodorant effect to be seen for the ratio of glycol. However, about continuation of an effect, the amount of BIGUANI gin polymer and KATHON CG are fixed, the quantity of glycol is examined,

and it seems that it is necessary to check an effect. The deodorant effect was weak when the amount of BIGUANI gin polymer was 0.016 % of the weight (0.08% of solution) (example 10 of an examination). It turns out that a deodorant effect tends to maintain the loadings of glycol by about 1 – 30 % of the weight of abbreviation.

[0070]Furthermore, this invention persons fixed quantity of KATHON CG, and examined the weight ratio of BIGUANI gin polymer:glycol. In Table 7, the quantity of BIGUANI gin polymer of Table 8 is 8.0% of the weight of a constituent 0.4% of the weight. A test method and a valuation basis are as aforementioned, and a deodorant effect is an effect over a kitchen sink-corner strainer.

[0071]

[Table 8]

Trial ** Example ** Part 22 23 24 25 26 27 28 BIGUANI gin polymer (20% solution) 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.41, three butylene glycols 40.0 20.0 4.0 2.0 1.0 0.4 0.08 KATHON CG (*) 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 purified water 59.59 79.59 95.59 97.59 98.59 98.19 99.51 weight ratios (BIGUANI gin polymer: glycol)

1:500 1:250 1:50 1:25 1:12.5 1:5 1:1 stability O O O O O O O deodorant effect (after 5 minutes)

O O O O O O O deodorant effect (after one week) ** O O O O ** *** chloromethyl iso thiazoline one /

methyliso thiazoline one (a total of about 1.5% solution)

[0072]

[Table 9]

Trial ** Example ** Part 29 30 31 32 33 BIGUANI gin polymer (20% solution) 8.0 8.0 8.0 8.0 8.01, three butylene glycols 8.0 1.6 0.16 0.12 0.08 KATHON CG (*) 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 purified water 83.99 90.39 91.83 91.87 91.91 weight ratios (BIGUANI gin polymer: glycol)

1:5 1:1 10:1 13:1 20:1 stability O O O O O deodorant effect (after 5 minutes) O O O O O —

deodorant effect (after one week) O O O O O * chloromethyl iso thiazoline one / methyliso thiazoline one (a total of about 1.5% solution)

[0073]fixing BIGUANI gin polymer (20% solution) to 0.4% and 8% from Tables 8 and 9, respectively — equivalent weight of KATHON CG — in addition, it turns out that each contents state is stable when the rate of 1 and 3 butylene glycol is set to 1:500–1:1, and 1:5–20:1. BIGUANI gin polymer: Continuation of a deodorant effect is seen for the weight ratio of glycol by 1:250–1:1. However, considering that there are few amounts of glycols of the examples 31–33 of an examination than 1 % of the weight, and that continuation of a deodorant effect is seen in the example 17 of an examination which is a ratio of 10:1, it can be said that about 1:250 – about 15:1 range are preferred. moreover — if it doubles and considers that the durability of the deodorant effect of the example 11 (40 % of the weight of glycols) of an examination has fallen, and that the deodorant effect of the examples 31–33 (1 or less % of the weight of glycol) of an examination has fallen about the quantity of glycol — the amount of glycols — about 1– it turns out that about 30 % of the weight is preferred.

[0074]a bactericidal effect and the growth inhibition effect — next, this invention persons evaluated the bactericidal effect, the growth inhibition effect, and stability of the antibacterial deodorizer composition. The test method is as follows. The valuation basis of stability is as aforementioned.

[0075]Measurement of a bactericidal effect and the growth inhibition effect was performed by the following method. As an aerobic bacterium, namely, *Pseudomonas aeruginosa* (*Pseudomonas aeruginosa* IAM1007), *ESHURIHIA* Cori (*Escherichia coli* ATCC8739), *Staphylococcus aureus* (*Staphylococcus aureus* FDA 209P), As an anaerobic bacterium, *Propionibacterium* AKUNESU (*Propionibacterium acnes* ATCC1827), As *Trichophyton*, *Trichophyton mentagrophytes* (*Trichophyton mentagrophytes*), The separation stock of *penicillium chrysoprase* GENAMU (*Penicillium chrysogenum*) and *Candida albicans* (*Candida albicans*) is used as a fungus, In accordance with the conventional method, it asked for minimal bactericidal concentration (MCC:Minimum Cidal Concentration) by the liquid-medium system, and asked for the existence and the size of the growth rejection band by the agar-medium system. Namely, to an aerobic bacterium, a bouillon culture medium (Nutrition research) at an anaerobic bacterium a GAM culture medium (Nissui), Using Sabouraud medium (Nissui), the spore of each ***** which

carried out preculture to 10 ml of each liquid medium beforehand as the conventional method is inoculated into Trichophyton so that it may be set to 100-/ml. After carrying out after [0.05 to 10% addition] fixed time (10 minutes) progress of the antibacterial deodorizer composition of this invention into this, this 0.1 ml was cultivated by each culture medium, and it asked for the minimum density (MCC) which does not accept growth of a bacillus. About the minimum growth inhibition concentration (M. I.C.). It inoculates and an aerobic bacterium is made to dry the spore of each bacillus which used GAM agar (Nissui) for the anaerobic bacterium, used the Sabouraud's agar (Nissui) for Trichophyton, and carried out preculture of the bouillon agar medium (Nutrition research) to each agar-medium surface beforehand as the conventional method, and Trichophyton so that it may be set to 100-/ml. Besides the piece of a filter paper which applied the sample which added the antibacterial deodorizer composition of this invention 5% was put and cultivated, and it asked for the size of the growth rejection band (distance from the piece of a filter paper: mm) which controlled growth of the bacillus of the circumference of the piece of a filter paper.

[0076]About the antibacterial deodorizer composition of the examples 34-38 of an examination, the antibacterial effect was investigated based on the above-mentioned examining method. The example 34 of an examination which has not blended KATHON CG was used as comparison of the antibacterial deodorizer composition of the examples 35-38 of an examination.

[0077]

[Table 10] Trial ** Example Ingredient 34 35 36 37.38 BIGUANI gin polymer (20% solution).4.0 4.0 4.0 4.0 4.0 propylene glycol 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 KATHON CG (*) 0 0.5 0.05 0.005 0.0005 purified water to 100 to 100. to 100 to 100 to 100 loadings (chloromethyl iso thiazoline one + methyliso thiazoline one) 0 0.0075 0.00075 0.000075 0.0000075 stability O O O O O pH 5.43 5.46 5.45 5.45 5.45* chloromethyl iso thiazoline one / methyliso thiazoline one (a total of about 1.5% solution)

[0078]The result of MCC(%) of the antibacterial deodorizer composition of Table 10 is shown in Table 11.

[0079]

[Table 11]

Trial ** Example 34 35 36 37 38 Pseudomonas aeruginosa >10 1 2 5 10 ESHURIHIA Cori 1 1 1 2 5 Staphylococcus aureus 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 Propionibacterium AKUNESU 0.5.1 1 0.5 0.5 Trichophyton mentagrophytes >10 2 2 5 5 penicillium chrysoprase GENAMU >100 1 2 5 5 Candida albicans >100 2 2 5 5 [0080]It turns out that the deodorizer composition (example 34 of an examination) which does not blend KATHON CG shows an effective bactericidal effect only to some microorganisms so that clearly from the result of Table 11. On the other hand, the antibacterial deodorizer composition which blended KATHON CG 0.0005 to 0.5% of the weight (it is 0.0000075 to 0.0075 % of the weight about chloromethyl iso thiazoline one + methyliso thiazoline one), It turns out that an effective bactericidal effect is shown to all the microorganisms which true fungi carried out and were examined also including penicillium chrysoprase GENAMU (Penicillium chrysogenum) and the Candida albicans (Candida albicans).

[0081]Next, the result of the inhibition ring growth rejection band (mm) of an antibacterial deodorizer composition is shown in Table 12.

[0082]

[Table 12]

Trial ** Example 34 35 36 37 38 Pseudomonas aeruginosa 2 28 20 10 4 ESHURIHIA Cori 1 26 18 12 3 Staphylococcus aureus 5 35 30 15 5 Propionibacterium AKUNESU 3.28 23 18 4 Trichophyton mentagrophytes 0 15 13 10 1 penicillium chrysoprase GENAMU 0 18 15 11 2 Candida albicans 0 20 18 12 3 [0083]It turns out that the deodorizer composition (example 34 of an examination) which does not blend KATHON CG shows the growth inhibition effect only to some microorganisms so that more clearly than Table 12. On the other hand, the antibacterial deodorizer composition which blended KATHON CG 0.0005% of the weight or more (it is 0.0000075 % of the weight or more about chloromethyl iso thiazoline one + methyliso thiazoline one), It turns out that the growth inhibition effect is shown to all the microorganisms examined also including penicillium chrysoprase GENAMU (Penicillium chrysogenum) of true fungi, and the Candida albicans (Candida albicans). In order to acquire the more effective growth inhibition effect, KATHON CG is understood that about 0.001% of the weight or more (about 0.000015 % of the weight or more of chloromethyl iso thiazoline one + methyliso thiazoline one) of loadings are preferred.

[0084]The deodorizing composition which combined chloromethyl iso thiazoline one and/or methyliso thiazoline one with BIGUANI gin polymer which is an active principle of this invention As mentioned above, the sink-corner strainer of a kitchen, The deodorant effect outstanding to the offensive odor of the mold origin represented by an air-conditioner and the drain pipe smell is demonstrated. And the antibacterial deodorizing composition without the problem of the ball etc. which it has when giving durability and spraying on space by adding glycol in the deodorizing composition which combined this BIGUANI gin polymer, chloromethyl iso thiazoline one, and/or methyliso thiazoline one was completed.

[0085]

[Example]Hereafter, although the example of this invention is described, this invention is not limited to the following examples. Especially, as long as there is no specification, weight % shows loadings.

[0086]Example 1 Deodorizer BIGUANI gin polymer 0.2 propylene glycol 5KATHON CG 0.5 perfume Optimum dose metal chelator Optimum dose antiseptic Optimum dose brown inhibitor Optimum dose purified water To residual (process) purified water.Metal chelator, brown inhibitor, and BIGUANI gin polymer and KATHON CG are dissolved at a room temperature, and it is considered as the aqueous phase. An antiseptic and perfume are dissolved in propylene glycol and a mixture solution is carried out to the previous aqueous phase. It filters after that.

[0087]Example 2 Deodorizer BIGUANI gin polymer 0.2 polyethylene glycol 1000 5KATHON CG 0.01 alcohol Two perfume Optimum dose metal chelator Optimum dose antiseptic Optimum dose brown inhibitor Optimum dose purified water To residual (process) purified water, a metal chelator, a brown inhibitor,BIGUANI gin polymer and KATHON CG are dissolved at a room temperature, and it is considered as the aqueous phase. An antiseptic and perfume are dissolved in alcohol and a mixture solution is carried out to the previous aqueous phase. It filters after that. [0088]Example 3 Deodorizer BIGUANI gin polymer 15 polyethylene glycols 400 2 alcohol 2KATHON CG 0.001 perfume Optimum dose metal chelator Optimum dose antiseptic Optimum dose brown inhibitor Optimum dose purified water To residual (process) purified water, a metal chelator, a brown inhibitor,BIGUANI gin polymer and KATHON CG are dissolved at a room temperature, and it is considered as the aqueous phase. The polyethylene glycol 400, an antiseptic, and perfume are dissolved in alcohol, and a mixture solution is carried out to the previous aqueous phase. It filters after that.

[0089]Example 4 Deodorization cloth (deodorizer)

BIGUANI gin polymer 0.5 polyethylene glycol 1500 5 alcohol 4KATHON CG 0.2 perfume Optimum dose metal chelator optimum dose antiseptic Optimum dose brown inhibitor Optimum dose purified water To residual (process) purified water. Metal chelator, brown inhibitor, and BIGUANI gin polymer and KATHON CG are dissolved at a room temperature, and it is considered as the aqueous phase. A polyethylene glycol, an antiseptic, and perfume are dissolved in alcohol, and a mixture solution is carried out to the previous aqueous phase. It filters after that.

(Deodorization cloth) The above-mentioned deodorizer was applied so that the amount of being impregnated of the deodorizer solution of Example 4 might serve as 50 weight sections to nonwoven fabric 100 weight section at the whole surface side of the nonwoven fabric which consists of polyethylene and the cotton of basis weight 30 g/m², and the deodorization cloth was obtained.

[0090]Example 5 Deodorization cloth (deodorizer)

BIGUANI gin polymer 1.0 propylene glycol 5 alcohol 44KATHON CG 0.2 perfume Optimum dose metal chelator Optimum dose antiseptic Optimum dose brown inhibitor Optimum dose purified water To residual (process) purified water. Metal chelator, brown inhibitor, and BIGUANI gin polymer and propylene glycol were dissolved at the room temperature, and it was considered as the aqueous phase. An antiseptic and perfume were dissolved in alcohol and the mixture solution was carried out to the previous aqueous phase. It filtered after that.

(Deodorization cloth) The nonwoven fabric which consists the above-mentioned deodorizer of pulp and rayon of basis weight 40 g/m² was made to carry out being dropping impregnated of the deodorizer solution of Example 5, and the deodorization cloth with which it was made for the

amount of being impregnated to serve as 50 weight sections to nonwoven fabric 100 weight section was obtained.

[0091]

[Effect of the Invention]In this invention, the antibacterial deodorizer composition containing BIGUANI gin polymer, glycol, and chloromethyl iso thiazoline one and/or methyliso thiazoline one is used as an active principle.

Therefore, a deodorizing composition with the deodorant effect of the offensive odor from microorganism which contains mold as compared with the conventional deodorizer, and the deodorant effect excellent in the continuation can be obtained.

And this antibacterial deodorizer composition can be efficiently deodorized by sprinkling to space, or applying or impregnating a nonwoven fabric. It is possible to excel in durability by the case where space spraying is carried out in this constituent, and to obtain the satisfactory outstanding product by jam etc.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-301144
(P2002-301144A)

(43)公開日 平成14年10月15日 (2002.10.15)

(51)Int.Cl.⁷
A 6 1 L 9/01
9/14

識別記号

F I
A 6 1 L 9/01
9/14

テームコード* (参考)
K 4 C 0 8 0
M

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 14 頁)

(21)出願番号	特願2001-106306(P2001-106306)	(71)出願人	000001959 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号
(22)出願日	平成13年4月4日(2001.4.4)	(72)発明者	手島 洋 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂リサーチセンター(新横浜)内
		(74)代理人	100092901 弁理士 岩橋 祐司

最終頁に続く

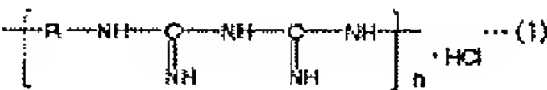
(54) 【発明の名称】 抗菌消臭剤組成物及び抗菌清拭シート並びにそれを用いた消臭方法

(57) 【要約】

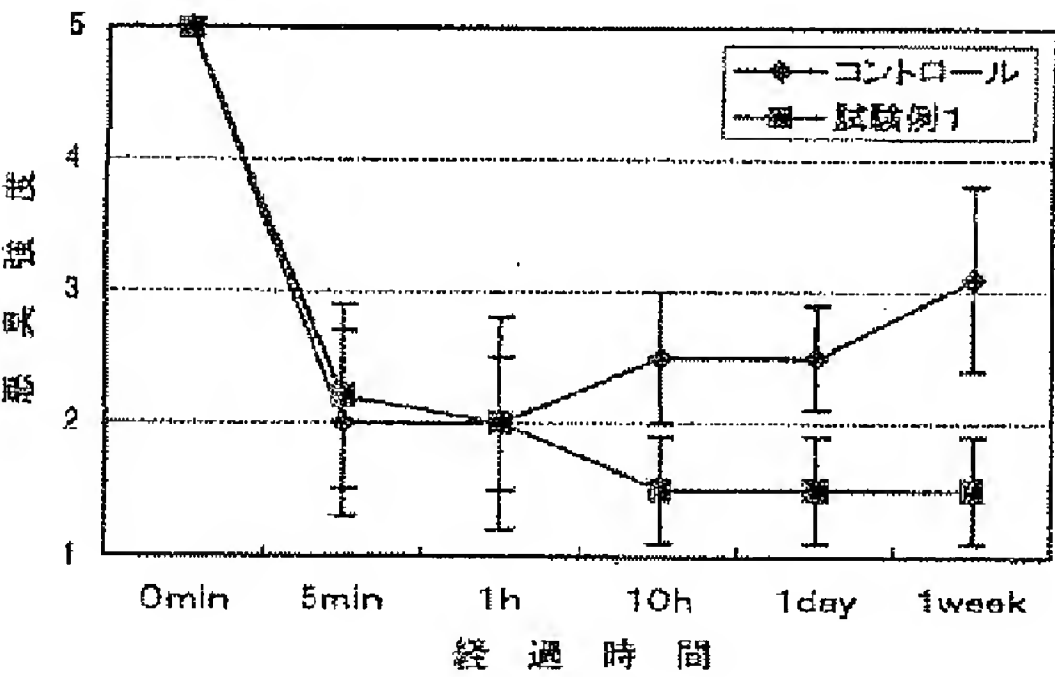
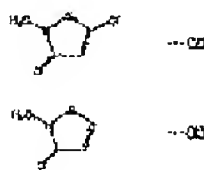
【課題】 空間の悪臭、特に下水などの水周り悪臭に対する消臭効果に優れた消臭剤組成物及びこれを用いた空間の消臭方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)のビグアニジンポリマーと、一般式(2)のクロロメチルイソチアゾリンオン及び／又は一般式(3)のメチルイソチアゾリンオンと、グリコールと、水とを含有することを特徴とする抗菌消臭剤組成物。特にビグアニジンポリマー：グリコールの重量比が1：250～15：1である抗菌消臭剤組成物。上記抗菌消臭剤組成物を微粒子化し霧化させて使用する空間の消臭方法。

【化1】

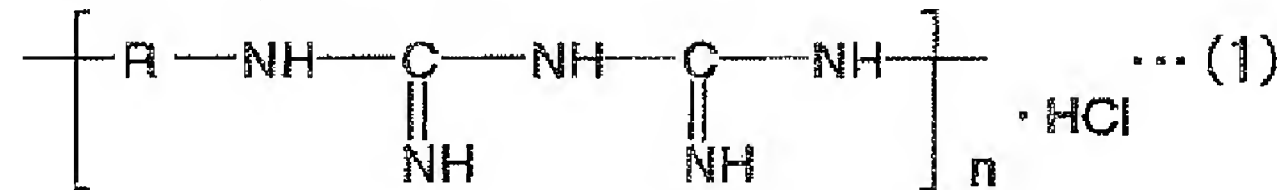


【化2】

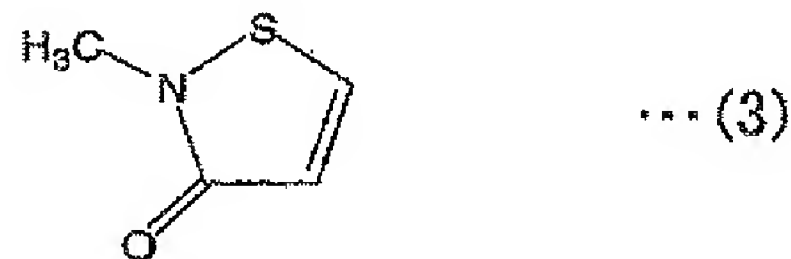
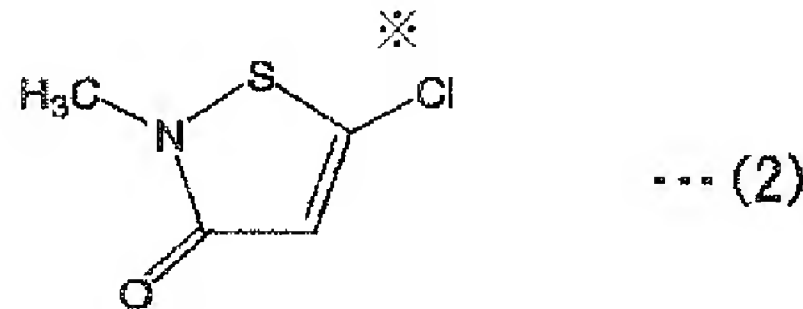


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示されるビグアニジンポリマーと、下記一般式 (2) で表されるクロロメチルイソチアゾリンオン及び／又は下記一般式 (3) で表*



(式中、R は炭素数 10 以下のアルキレン基であり、n は平均として 20 以下の正の数) ※【化 2】



【請求項 2】 請求項 1 記載の組成物において、組成物全量中ビグアニジンポリマーの配合量が 0.01～20 重量%であり、クロロメチルイソチアゾリンオン及び／又はメチルイソチアゾリンオンの配合量が 0.000075～0.0075 重量%であることを特徴とする抗菌消臭剤組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の組成物において、グリコールがプロピレングリコール、ブチレングリコール、イソプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコールから選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする抗菌消臭剤組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 の何れかに記載の組成物において、グリコールの配合量が組成物中 1～30 重量%であることを特徴とする抗菌消臭剤組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 の何れかに記載の組成物において、ビグアニジンポリマー：グリコールの重量比が 1：250～15：1であることを特徴とする抗菌消臭剤組成物。

【請求項 6】 請求項 1～5 の何れかに記載の組成物において、一般式 (1) の R が $-\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_4$ 、 CH_2 、 $-\text{CH}_2-$ であることを特徴とする抗菌消臭剤組成物。

【請求項 7】 請求項 1～6 の何れかに記載の組成物において、散布することにより微生物により産生される悪臭物質よりなる産業臭を消臭することを特徴とする抗菌消臭剤組成物。

【請求項 8】 請求項 1～7 の何れかに記載の抗菌消臭剤組成物を、微粒子化し霧化させて使用することを特徴とする消臭方法。

【請求項 9】 請求項 8 記載の方法において、微粒子化された抗菌消臭剤組成物の粒径が 10～500 μm であることを特徴とする消臭方法。

* されるメチルイソチアゾリンオンと、グリコールと、水とを含む抗菌消臭剤組成物。

【化 1】

【請求項 10】 請求項 1～7 の何れかに記載の組成物を、不織布に含浸させることを特徴とする清拭シート。

【請求項 11】 請求項 10 の清拭シートにおいて、不織布が、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアクリル酸エステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂の熱可塑性樹脂及びパルプ系繊維から選ばれた少なくとも 1 種以上で構成されたものであることを特徴とする清拭シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は抗菌消臭剤組成物及び抗菌清拭シート並びにそれを用いた消臭方法、特に微生物由来のいわゆる二次悪臭（雑巾のようなニオイやカビ臭）に対する消臭効果の改善に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、より快適な生活空間を求める消費者の価値観やニーズの高まりを受けて、種々の芳香剤や、消臭剤、脱臭剤が開発され、利用されている。代表的な消臭剤としては、一般家庭用として剤形をゲル状にして芳香成分や消臭成分を空气中へ揮散させるものが多く市販されている。しかしながら、本タイプの消臭剤においては消臭成分の揮散率から考え気相中の悪臭分子と消臭原料の接触が十分にもたらされず、効果を上げるに至っていないのが現状である。また、その他の芳香剤と組み合わせた消臭商品も基本的にはゲル基剤の商品と消臭化合物の揮散率の点では変わらない。

【0003】 一方、一般家庭においては特に夏場においてキッチンシンクなどの水周りから発生する微生物由来の悪臭がマスキングという方法ではなかなか消臭されないという問題があった。また、ゴミの焼却場などのゴミピットなどでは夏場など温度の上昇時に腐敗が進行し悪

臭が強くなる傾向があった。

【0004】微生物が発生させる悪臭には、種々のものがある。例えば、カビが発生する代表的な悪臭として２－メチルイソボルネオール、ジオスミンが挙げられるが、菌叢が単一種でないので悪臭もいくつかの化合物の混合である。

【0005】そこで、以前からこれら種々の悪臭を消臭するために多くの化学的消臭剤が提案されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような微生物が産生する悪臭に対して消臭効果を十分に与えるような消臭剤はなかった。なぜなら、微生物が産生し空間に漂う悪臭は、悪臭を構成する化学物質が消臭されても微生物の活動により再び悪臭が産生されるという状況になり十分に効果を与えるような消臭剤がなかったのである。

【0007】このように微生物から発生する悪臭に対して確実に、安全に、かつ手軽に除去できる抗菌性を有する消臭剤組成物は、未だに開発されていないのが現状である。

【0008】従って、本発明の課題は、微生物から発生するあらゆる悪臭を確実に、安全に、かつ手軽に除去できる抗菌性を有する消臭剤組成物を提供することを目的とする。

【0009】この点に関しては、特開平 9-262275 においてビグアニジンポリマーを用いた空間用消臭剤組成物の発明がされている。ビグアニジンポリマーを用いた空間消臭の方法については、従来技術において成し得なかった広汎な悪臭に対する消臭を可能にしているが、微生物由来の悪臭のように継続的に産生される悪臭については、効果の持続が困難であった。

【0010】ビグアニジンポリマーについては、あるグラム陽性細菌、グラム陰性細菌に対して低濃度で有効な抗菌効果があることが示されている。しかしながら同時に細菌芽胞、真菌類に対しては効果が劣ることも知られている。例えば図 1 にビグアニジンポリマーの 6 種の微生物に対する抗菌性が認められる最小濃度を示す。図 1 より、グラム陽性細菌のスタフィロコッカス・アウレウス (Staphylococcus aureus) に対しては顕著な有効性を示すが、真菌類のアスペルギルス・ニガー (Aspergillus niger) 及びキャンディダ・アルビカンス (Candida albicans) を含む他の微生物に対してはそれほど抗菌性が認められないことがわかる。したがって、ビグアニジンポリマーだけでは真菌類が産生する悪臭に対して*

* の消臭効果の持続は難しい。

【0011】また、特開平 9-262275 における発明は製剤の揮発性について考慮し、揮発残分の少ない製剤設計を提供している。これにより、エアゾール等により消臭剤組成物を発散させる消臭剤組成物の場合における、揮発残分を最小にするような製剤設計を可能としている。

【0012】一方、特開平 9-262275 は低級アルコールとビグアニジンポリマーの組合せにより揮発性の高い製剤を特徴としている。従って、ミスト等で空間に散布された場合など、液相状態が短く消臭効力の持続性については改良を必要としていた。

【0013】また、特開平 9-262275 おける広汎な悪臭に対して優れた消臭効果を持つビグアニジンポリマーはポリマー自身のもつ特徴として乾燥し水分量が低下した場合固化する特長をあわせ持つ。従って、ナチュラルスプレー及びエアゾール等のノズルなど噴霧する必要な細孔がつまりやすいという問題もあった。

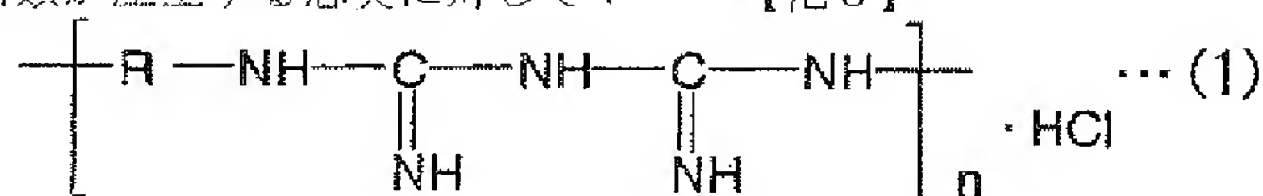
【0014】本発明は前記従来技術に鑑みなされたものであり、その第一の目的は、下水などの水周りの悪臭に有効な消臭剤組成物及び消臭方法を提供することにある。また、本発明の第二の目的は、悪臭成分を産生する微生物に対して抗菌性を有する消臭剤組成物を提供することにある。また、本発明の第三の目的は、優れた抗菌清拭シートを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために本発明者らが鋭意検討した結果、ビグアニジンポリマーと、クロロメチルイソチアゾリンオン及び／又はメチルイソチアゾリンオンを有効成分とする抗菌消臭剤組成物について検討を進めたところ、消臭及び抗菌効果に優れた抗菌消臭剤が得られることを見出した。また、さらにグリコールを含む本抗菌消臭剤組成物は、消臭・抗菌効果の持続性にも優れ、また、安全性の点においても優れている。以上のように消臭効果、抗菌効果及びその持続性に優れ、そして安全性の高い抗菌消臭剤組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】すなわち、本発明の抗菌消臭剤組成物は、下記一般式 (1) で示されるビグアニジンポリマーと、下記一般式 (2) で表されるクロロメチルイソチアゾリンオン及び／又は下記一般式 (3) で表されるメチルイソチアゾリンオンと、グリコールと、水とを含有することを特徴とする。

【化 3】

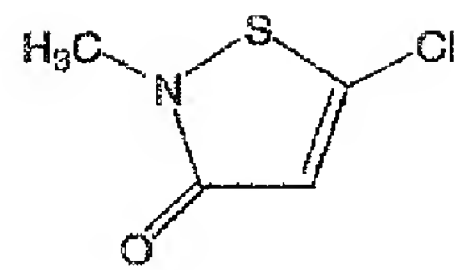


【化 4】

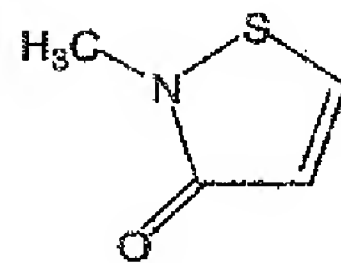
(式中、R は炭素数 10 以下のアルキレン基であり、n は 20 以下の正の数を意味する)

(4)

5



... (2)



... (3)

【0017】本発明の抗菌消臭剤組成物においては、組成物全量中前記ビグアニジンポリマーの配合量が0.01～20重量%、クロロメチルイソチアゾリンオン及び／又はメチルイソチアゾリンオンの配合量が組成中0.000075～0.0075重量%であることが好適である。

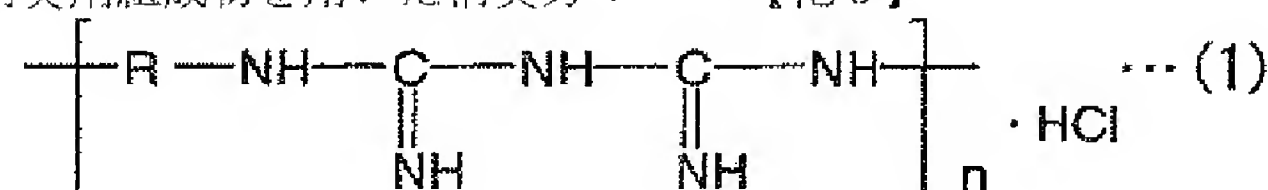
【0018】また、本発明の抗菌消臭剤組成物においては、グリコールがプロピレングリコール、ブチレングリコール、イソプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコールから選ばれる1種又は2種以上であることが好適である。なお、グリコールの配合量は、組成物中1～30重量%であることが好適である。

【0019】また、前記グリコールがビグアニジンポリマー；グリコールの比において1：250～15：1であることが好適である。

【0020】また、前記一般式(1)のRが $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-$ であることが好適である。

【0021】また、本発明の抗菌消臭剤組成物は、散布することによりカビや細菌により産生される悪臭物質よりなる産業臭を消臭することを特徴とする。

【0022】本発明の抗菌消臭剤組成物を用いた消臭方*



(式中、Rは炭素数10以下のアルキレン基であり、nは20以下の正の数を意味する)

【0026】前記一般式(1)において、Rは炭素数10以下のアルキレン基を表し、直鎖状、又は分岐であることを問わない。Rの具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、イソプロピレン基、2-メチルヘキサメチレン基等が挙げられるが、本発明のビグアニジンポリマーとして特に好ましくはRがヘキサメチレン基であるポリヘキサメチレンビグアニジンハイドロクロライドである。

【0027】本発明のビグアニジンポリマーは公知の合成方法を用いて合成することができるが、市販品を用いてもよい。市販品としては、ビグアニジンポリマーの20%水溶液として例えばProxel IB (AVICIA社の商品

* 法は、本発明に係る抗菌消臭剤組成物を、微粒子化し空气中に発散させることを特徴とする。なお、微粒子化された抗菌消臭剤組成物の粒径が10～500 μm であることが好適である。

【0023】また、本発明の清拭シートは、前記抗菌消臭剤組成物を不織布に含浸させることを特徴とする。前記不織布は、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアクリル酸エステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂の熱可塑性樹脂及びパルプ系繊維から選ばれた少なくとも1種以上で構成されたものであることが好適である。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の抗菌消臭剤組成物は、特にミスト化して空气中に発散させる散布用消臭剤として、あるいは不織布等に含浸させて清拭シートとして用いることが可能である。以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0025】抗菌消臭剤組成物

本発明においてビグアニジンポリマーとは、前記一般式(1)に示す構造を有する化合物を意味する。

【化5】

名)、BG-1R (三洋化成工業社の商品名) が好適である。グアニジン及びビグアニジン系化合物は従来より消臭の機能効果について認められている化合物であり、特開平5-56728、特公昭51-5452、特開平4-225889には剤型をゲル・ビーズにしたトイレ用の製剤が開示されている。しかしながら、これらは固形又は半固形状であって、空間全体を消臭する本発明の液状の消臭剤組成物とは形状や使用法の点から見ても明らかに異なる。

【0028】また、本発明に係るビグアニジンポリマーは米国特許No. 4,946,672においても消臭剤成分として開示されている。しかし、前記米国特許においては、真菌類に効果のある抗菌剤と組合せた提案はなかった。一方、抗菌剤についてもいろいろなものが知られているが、空間散布用の消臭剤として安全性及び効果の両面で満足するものはない。また、本発明の目的とする

消臭剤組成物として米国特許No. 4, 946, 672記載の消臭剤を用いて散布用の消臭剤とすると揮発残分の問題を生じる。さらに、前記米国特許ではグリコールと水を溶媒とすることは全く開示されておらず、もちろん、グリコールと水による効果の持続性や微細孔のつまりを極力少なくするための検討も全く成されていない。

【0029】特開平4-99571、特開平10-328284、特開2000-005291などのいくつかの発明において殺菌剤と消臭剤を組合せた殺菌・消臭組成物が提案されている。しかし、高い安全性、消臭効果の継続については検討されていない。

【0030】また、本発明に係るクロロメチルイソチアゾリンオン及び／又はメチルイソチアゾリンオンは定法により合成してもできるが、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン及び／又は2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンの両者のおよそ3:1の混合物約1~2%溶液からなるKATHON CG (ROHM ANDHAA S社)を用いてもよい。本化合物は水に易溶で散布目的の消臭剤には好適な原料である。

【0031】本発明の抗菌消臭剤組成物においては溶剤として水及びグリコールを用いる。本発明者らがグリコールについて検討を行ったところ、グリコールがプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3ブチレングリコール、1, 4ブチレングリコール、1, 2ブチレングリコール、イソプロピレングリコール、PEG400、PEG1000、PEG1500、PEG20000等のポリエチレングリコールで消臭効果の持続が認められることを見出した。本発明で用いるグリコールについては揮発残分率の観点からエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3ブチレングリコール、イソプロピレングリコール、ジプロピレングリコールが好ましい。

【0032】本発明の抗菌消臭剤組成物におけるグリコールの配合量は、組成物全体中1~3.0重量%が好ましい。1重量%より少ないと、消臭効果の持続性が得られないことがあるので好ましくない。

【0033】また、本抗菌消臭剤組成物の溶媒としてグリコールをビグアニジンポリマー：グリコールとの重量比において1:250~15:1の割合にて配合した場合、ビグアニジンポリマーが乾固することないものが得られることを見出した。グリコールを含有した本抗菌消臭剤組成物は乾固しにくく効果の持続性にも優れ、また、散布するうえでもノズルなどの細孔につまりを生じさせない。

【0034】本発明の抗菌消臭剤組成物においては、組成物全量中前記ビグアニジンポリマーの配合量が0.01~20重量%、クロロメチルイソチアゾリンオン及び／又はメチルイソチアゾリンオンの配合量が組成中0.000075~0.0075重量%であることが好適であるが、ビグアニジンポリマーが0.1~10重量%、クロロメチルイソチアゾリンオン及び／又はメチルイソチアゾリン

オンが0.000015~0.0015重量%であることがさらに好適である。ビグアニジンポリマーの配合量が0.01重量%より少なかったり、クロロメチルイソチアゾリンオン及び／又はメチルイソチアゾリンオンの配合量が0.0000075重量%より少ないと、悪臭成分を産生する微生物に対して十分な総合的抗菌効果が得られず消臭効果が劣ることがある。

【0035】なお、本発明においては、前述した必須成分以外に通常用いられる他の成分、例えば、溶剤、油分、界面活性剤、防腐剤、紫外線吸収剤、香料、色剤等を本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。

【0036】また、本発明の抗菌消臭剤組成物は、微生物の生息しやすい水分を多く含むような悪臭環境に散布するのに適しており、特にカビ臭といわれる生ゴミ臭、下水臭、排水口からの臭いエアコン臭等の消臭に好適である。

【0037】清拭シート

本発明における抗菌消臭剤組成物を不織布に塗布または含浸させた清拭シートは、不織布を1枚もしくは複数枚積層してなる吸収体に、本発明の抗菌消臭剤組成物を含浸させたシートからなることを特徴とする。

【0038】特開平9-262275については本発明の有効成分であるビグアニジンポリマーがミスト化によって、空間に漂う悪臭、特にたばこ臭の消臭に有効であることについて記載があるが、不織布に含浸させ清拭シートとすることは全く開示されていない。

【0039】本発明において用いられる上記不織布としては、通常、清拭シートに用いられる不織布を構成する形成材料からなるものであれば特に制限なく用いることができる。また、上記不織布の坪量は、10~80 g/m²であるのが好ましく、30~60 g/m²であるのが更に好ましい。上記坪量が、10 g/m²未満であると、加工時に破れ等の問題が生じて好ましくなく、60 g/m²を超えると、風合いが向上しない場合が多く好ましくない。

【0040】また、本発明の清拭シートの乾燥強度は、MD方向が1~10 kg/25 mmであるのが好ましく、CD方向が0.8~5 kg/25 mmであるのが好ましい。湿潤強度は、MD方向が0.5~5 kg/25 mmであるのが好ましく、CD方向が0.2~3 kg/25 mmであるのが好ましい。ここで、上記乾燥強度及び上記湿潤強度は、それぞれ下記の如くして測定される。乾燥強度；幅25 mmで本発明の清拭シートを切り出してサンプルとした。なお、このサンプルとしては、幅方向がシートのMD方向のものとCD方向のものとをそれぞれ作成した。得られたサンプルを、テンシロン引っ張り試験機を用いて、下記の条件で破断する際の強度を測定し、MD方向及びCD方向のそれぞれを測定した。チャック間距離；100 mm引っ張り速度；300

mm/min 湿潤強度；サンプルに該サンプルの重量の200重量%の重量の水を含浸させ、上記乾燥強度と同様に測定した。

【0041】また、本発明の清拭シート全体の坪量は、30～60g/m²とするのが好ましく、厚みは、0.1～1.0mmとするのが好ましい。

【0042】また、本発明の清拭シートには、更に、通常の清拭シートなどに添加される各種の添加剤を適宜添加することができる。

【0043】本発明の清拭シートは、例えば、大人用の介護用ペーパータオル、使い捨て雑巾、キッチンペーパー、ゴミ箱等のニオイ防止、生理用品の廃棄箱のニオイ防止等の用途に用いられる。

【0044】また、上記積層物においては、上記不織布が複数枚積層されていれば、その積層される枚数等は特に制限されないが、1～6枚が好ましい。

【0045】また、上記不織布の厚みは、0.1～1mmであるのが好ましく、0.1～0.3mmであるのが更に好ましい。

【0046】消臭方法

本発明の抗菌消臭剤組成物を用いた消臭方法としては、ミスト化して空気中に発散させる方法が好適である。具体的には、エアゾール製剤ではボンベに充填し噴霧する方法、圧送した抗菌消臭剤組成物を細孔よりミスト化して提供する方法、アトマイザーのような容器を用いてミスト化する方法及び超音波振動子等によって微量霧化する方法等がある。超音波振動子によって微量霧化する方*

*法は、ミストの粒径や噴霧量を容易にコントロールできる。なお、ミストの粒径を微細化する方が浮遊時間が長いために消臭効果が高くなる傾向があり、粒径としては20～500μmであり好ましくは50～200μmである。

【0047】また、本発明の抗菌消臭剤組成物を用いたもう一つとしての消臭方法としては、前記清拭シートの形態を用いる方法を挙げることができる。本発明の抗菌消臭剤組成物を不織布に塗布もしくは含浸させ清浄布として用いた消臭方法としては、悪臭を発生させるものを拭うもしくは包むことにより消臭する方法、さらには悪臭を発生させるものが集積するゴミ箱等の容器内にあらかじめ貼付する方法が好適である。

【0048】以下に具体例を挙げて本発明を詳細に説明する。配合量は特に記載がない限り重量%である。

本発明の抗菌消臭剤組成物の評価

本発明者らは、表1に示すビグアニジンポリマーと、グリコールと、抗菌剤のクロロメチルイソチアゾリンオン及びメチルイソチアゾリンオンを配合した本発明にかかる試験例1の組成物を用いて、その消臭効果等を確認した。なお、試験例1のクロロメチルイソチアゾリンオン及びメチルイソチアゾリンオンを除き、1,3ブチレングリコールの代わりにエタノールを配合したものを比較対照（コントロール）とした。

【0049】

【表1】

成分	コントロール	試験例1
ビグアニジンポリマー（20%水溶液）	5.0	5.0
エタノール	5.0	0
1,3ブチレングリコール	0	5.0
クロロメチルイソチアゾリンオン／メチルイソチアゾリンオン（合計約1.5%水溶液）	0	0.5
精製水	90.0	89.5

【0050】＜消臭試験＞上記表1の処方で構成された抗菌消臭剤組成物について一般パネル（n=5）を用いて官能評価を行った。実験方法は、1Lの三角フラスコを用いた同時比較によった。悪臭源としてはアンモニア及びトリメチルアミンを用いた。2つのフラスコにそれぞれアンモニアの0.01重量%の水溶液を0.02ml入れ10分間放置した。その後コントロール及び試験例1による消臭剤を入れ5分後30分後1時間後及び1日後に判定を行った。判定は下記表2の判定表にしたがった。同様の方法でトリメチルアミンの0.01重量%※

※の水溶液0.02mlを用いてアミンに対する消臭試験を行った。また、キッチンの排水口について一般パネル（n=2）を用いて官能評価を行った。実験方法については、生ゴミ用の三角コーナーを2つ用意して、1週間使用してもらった後にそれぞれの消臭剤を吹き付け直後（5分）、1時間後、10時間後、1日後、1週間後を比較した。

【0051】

【表2】

悪臭強度	評価基準
------	------

- 11
- 5

非常に強く感じる
- 4

強く感じる
- 3

明らかに感じる
- 2

かすかに感じる
- 1

感じない

【0052】図2に本発明の抗菌消臭剤組成物のアンモニアに対する消臭効果を示す。図2に示すように、アンモニアに対するコントロールと試験例1における官能評価については初期時（0min）においてはコントロールと比較した場合両者とも十分消臭されているが経時において試験例1がより顕著に消臭していることがわかる。この結果から、本発明の抗菌消臭剤組成物は、アンモニアの臭気を、短時間で効果的に消臭し、効果が持続することが示された。

【0053】図3に本発明の抗菌消臭剤組成物のトリメチルアミンに対する効果を示す。図3に示すように、トリメチルアミンに対するコントロールと試験例1における官能評価については初期時（0min）においてはコントロールと比較した場合両者とも十分消臭されているが経時において試験例1がより顕著に消臭していることがわかる。この結果から、本発明の抗菌消臭剤組成物は、トリメチルアミンの臭気を、短時間で効果的に消臭し、効果が持続することが示された。

【0054】図4に本発明の抗菌消臭剤組成物のキッチン三角コーナーに対する消臭効果を示す。図4に示されるように、キッチンの三角コーナーに対するコントロールと試験例1における官能評価については初期時（0min）においてはコントロールと比較した場合両者とも十分消臭されているが経時において試験例1がより顕著に消臭していることがわかる。この結果から、本発明の抗菌消臭剤組成物は、キッチンの三角コーナーの臭気を、短時間で効果的に消臭し、効果が持続することが示された。

【0055】本発明者らは、試験例1の組成物における＊

＊ノズルのつまりに対する試験を行った。

＜ノズルのつまり試験＞ノズルのつまりはノズル径が0.25mm（φ）のアトマイザーチップで連続10回噴霧させ1週間後に繰り返して行った。評価基準を下記に示す。

〔ノズルのつまり〕

○　つまりをまったく生じなかった

△　少しつまりを生じた

×　つまりを生じた

【0056】本発明者らは、試験例1の組成物の安定性について目視により評価した。評価基準は下記の通りである。

〔安定性〕

○　組成物の外観に変化なし

△　組成物の外観にわずかに変化が認められる

×　組成物の外観に変化が認められる

【0057】試験例1の安定性及びノズルのつまり試験の結果を表3に示す。また本発明者らは前記消臭試験の結果も併せて表3にまとめた。表3においては、5分後と1週間後の消臭効果に関して評価した。評価基準は下記の通りである。

〔消臭効果〕

◎　悪臭強度が2より小さい

○　悪臭強度が2以上3より小さい

△　悪臭強度が3以上4より小さい

×　悪臭強度が4以上

【0058】

【表3】

成分	コントロール	試験例1
安定性	○	○
pH	5.44	5.47
ノズルのつまり（間欠運転）	×	○
5分後の消臭効果（アンモニア）	○	○
5分後の消臭効果（トリメチルアミン）	◎	◎
5分後の消臭効果（キッチン三角コーナー）	○	○
1週間後の消臭効果（アンモニア）	○	◎
1週間後の消臭効果（トリメチルアミン）	○	◎
1週間後の消臭効果（キッチン三角コーナー）	△	◎

【0059】表3に示すように、グリコール未配合のサンプル（コントロール）は目詰まりと思われる動作不良をおこしたが、グリコール配合品（試験例1）は顕著に改善していることがわかる。この結果から、本発明の抗

菌消臭剤組成物は、短時間で効果的に消臭でき、かつ効果の持続性及び空間噴霧の際にノズルのつまりに対して優れることが示された。

【0060】クロロメチルイソチアゾリンオン及びメチルイソチアゾリンオンの配合量

本発明者らは真菌に代表される微生物由来の悪臭に対す*

*る消臭効果の高い抗菌消臭剤組成物の好適な処方の検討を行った。まず、下記表4の組成物により、クロロメチルイソチアゾリンオン及びメチルイソチアゾリンオンの配合量の検討を行った。

【0061】

【表4】

成分	試験例				
	2	3	4	5	6
ビグアニジンポリマー (20%水溶液)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
1,3ブチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
KATHON CG(*)	0.0005	0.001	0.01	0.1	0.5
精製水	90.9995	90.999	90.99	90.9	90.5
配合量 (クロロメチルイソチアゾリンオン+メチルイソチアゾリンオン)					
	0.0000075	0.000015	0.00015	0.0015	0.0075
安定性 (外観)	○	○	○	○	○
pH	5.43	5.43	5.43	5.44	5.45
5分後の消臭効果 (アンモニア)	○	○	○	○	○
5分後の消臭効果 (トリメチルアミン)	◎	◎	◎	◎	◎
5分後の消臭効果 (キッチン三角コーナー)	○	○	○	○	○
1週間後の消臭効果 (アンモニア)	◎	◎	◎	◎	◎
1週間後の消臭効果 (トリメチルアミン)	◎	◎	◎	◎	◎
1週間後の消臭効果 (キッチン三角コーナー)	○	◎	◎	◎	◎

* クロロメチルイソチアゾリンオン/メチルイソチアゾリンオン (合計約1.5%水溶液)

【0062】表4に示されるように、KATHON CGの配合量を増加させた場合、初期時における効果については差がないが消臭効果の持続については、KATHON CGの配合が高いほうがあることがわかる。また、1週間後の消臭効果(キッチン三角コーナー)より、クロロメチルイソチアゾリンオン及び/又はメチルイソチアゾリンオンの配合量は、0.000015重量% (水溶液0.001重量%

※量%)以上がより好適であることがわかる。

【0063】グリコールの種類

30 つぎに、表5の組成物によりグリコールの種類について検討を行った。

【0064】

【表5】

成分	試験例 7	試験例 8	試験例 9
ビグアニジンポリマー (20%水溶液)	4.0	4.0	4.0
1,3ブチレングリコール	5.0	0	0
プロピレングリコール	0	5.0	0
ポリエチレングリコール1500	0	0	5.0
KATHON CG(*)	0.1	0.1	0.1
精製水	90.9	90.9	90.9
安定性	○	○	○
pH	5.43	5.44	5.41
ノズルのつまり	○	○	○～△
5分後の消臭効果 (キッチン三角コーナー)	○	○	○
1週間後の消臭効果 (キッチン三角コーナー)	◎	◎	◎

* クロロメチルイソチアゾリンオン／メチルイソチアゾリンオン（合計約1.5%水溶液）

【0065】上記表5より明らかなように、グリコールの種類については効果についてはほとんど差異がないことがわかるが、揮発残分及び揮発後の状態を比較した場合、低級グリコールであるほうが散布した場合にノズル等の細孔のつまりの点で好ましいと推測される。

【0066】ビグアニジンポリマー：グリコールの重量比

*

* さらに、本発明者らは、下記表6及び表7の消臭剤組成物を用いて、ビグアニジンポリマー：グリコールの重量比について検討を行った。試験方法、評価基準は前記の通りであり、消臭効果はキッチン三角コーナーに対して行われた。

【0067】

【表6】

成分	試験例						
	10	11	12	13	14	15	16
ビグアニジンポリマー							
(20%水溶液)	0.08	0.4	1.0	2.4	5.0	5.0	5.0
1,3ブチレングリコール	50.0	40.0	25.0	20.0	15.0	10.0	1.0
KATHON CG(*)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
精製水	49.91	59.59	73.99	77.59	79.99	84.99	93.99
重量比（ビグアニジンポリマー：グリコール）	1:3125	1:500	1:125	1:42	1:15	1:10	1:1
安定性	○	○	○	○	○	○	○
pH	6.30	5.78	5.48	5.44	5.43	5.43	5.45
消臭効果（5分後）	△	○	○	○	○	○	○
消臭効果（1週間後）	△	△	○	◎	◎	◎	◎

* クロロメチルイソチアゾリンオン／メチルイソチアゾリンオン（合計約1.5%水溶液）

※ ※ 【表7】

【0068】

実施例 成分	17	18	19	20	21
ビグアニジンポリマー（20%水溶液）	25.0	50.0	40.0	50.0	50.0
1,3ブチレングリコール	1.0	1.0	0.4	0.4	0.08
KATHON CG(*)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
精製水	73.99	48.99	59.59	49.59	49.91
重量比（ビグアニジンポリマー：グリコール）	5:1	10:1	20:1	25:1	125:1
安定性	○	○	○	○	○
pH	5.51	5.51	5.53	5.52	5.53
消臭効果（5分後）	◎	◎	◎	◎	◎
消臭効果（1週間後）	◎	◎	○	○	○

* クロロメチルイソチアゾリンオン／メチルイソチアゾリンオン（合計約1.5%水溶液）

【0069】表6及び7より、ビグアニジンポリマー（20%水溶液）と1,3ブチレングリコールの割合を1:3125～125:1としたときの中味状態はいずれも安定であった。またビグアニジンポリマー：グリコールの比が約1:250～約15:1で消臭効果の持続性が見られる傾向があることがわかる。しかしながら、効果の持続についてはビグアニジンポリマー量とKATHON CGを一定にしてグリコールの量を検討し効果を確認す

る必要があると思われる。また、ビグアニジンポリマー量が0.016重量%（水溶液0.08%）のとき（試験例10）消臭効果が弱かった。また、グリコールの配合量は約1～約30重量%で消臭効果が持続する傾向にあることがわかる。

【0070】さらに本発明者らは、KATHON CGの量を一定にして、ビグアニジンポリマー：グリコールの重量比について検討を行った。なお、表7はビグアニジンポリ

マーの量が 0.4 重量%、表 8 は 8.0 重量%の組成物である。試験方法、評価基準は前記の通りであり、消臭効果はキッチン三角コーナーに対しての効果である。 *

* 【0071】
【表 8】

成 分	試 験 例						
	22	23	24	25	26	27	28
ビグアニジンポリマー(20%水溶液)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
1, 3ブチレングリコール	40.0	20.0	4.0	2.0	1.0	0.4	0.08
KATHON CG(*)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
精製水	59.59	79.59	95.59	97.59	98.59	98.19	99.51
重量比 (ビグアニジンポリマー：グリコール)							
	1:500	1:250	1:50	1:25	1:12.5	1:5	1:1
安定性	○	○	○	○	○	○	○
消臭効果 (5 分後)	○	○	○	○	○	○	○
消臭効果 (1 週間後)	△	○	○	○	○	△	△

* クロロメチルイソチアゾリノン／メチルイソチアゾリノン (合計約 1.5% 水溶液)

※20※ 【表 9】

【0072】

成 分	試 験 例				
	29	30	31	32	33
ビグアニジンポリマー(20%水溶液)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
1, 3ブチレングリコール	8.0	1.6	0.16	0.12	0.08
KATHON CG(*)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
精製水	83.99	90.39	91.83	91.87	91.91
重量比 (ビグアニジンポリマー：グリコール)					
	1:5	1:1	10:1	13:1	20:1
安定性	○	○	○	○	○
消臭効果 (5 分後)	◎	◎	◎	◎	◎
消臭効果 (1 週間後)	◎	◎	○	○	○

* クロロメチルイソチアゾリノン／メチルイソチアゾリノン (合計約 1.5% 水溶液)

【0073】表 8 及び 9 より、ビグアニジンポリマー (20% 水溶液) を 0.4% と 8% にそれぞれ固定して、等量の KATHON CG を加えて、1, 3ブチレングリコールの割合を 1:500 ～ 1:1 および 1:5 ～ 20:1 としたときの中味状態はいずれも安定であることがわかる。ビグアニジンポリマー：グリコールの重量比が 1:250 ～ 1:1 で消臭効果の持続が見られる。しかしながら、試験例 31 ～ 33 のグリコール量が 1 重量% より少ないこと、10:1 の比である試験例 17 で消臭効果の持続が見られていることを考えると、約 1:250 ～ 約 1.5:1 の範囲が好適であるといえる。また、グリコールの量については、試験例 11 (グリコール 40 重量%) の消臭効果の持続性が落ちていること、試験例 31 ～ 33 (グリコール 1 重量% 以下) の消臭効果が落

ちていることを合わせて考えると、グリコール量は約 1 ～ 約 30 重量% が好適であることがわかる。

【0074】殺菌効果と発育阻止効果

次に本発明者らは抗菌消臭剤組成物の殺菌効果と発育阻止効果及び安定性を評価した。試験方法は次の通りである。安定性の評価基準は前記の通りである。

【0075】次の方法で殺菌効果と発育阻止効果の測定を行った。すなわち、好気性細菌としてシェードモナス・エルギノーザ (Pseudomonas aeruginosa IAM1007)、エシェリヒア・コリ (Escherichia coli ATCC8739)、スタフィロコッカス・アウレウス (Staphylococcus aureus FDA209P)、嫌気性細菌としてプロピオニバクテリウム・アクネス (Propionibacterium acnes ATCC11827)、白癬菌としてトリコフィトン・メンタグロフィテ

ス (Trichophyton mentagrophytes)、真菌としてペニシリウム・クリソゲナム (Penicillium chrysogenum) 及びキャンディダ・アルビカンス (Candida albicans) の分離株を用い、常法に従い、液体培地系で最小殺菌濃度 (MCC: Minimum Cidal Concentration) を、寒天培地系で発育阻止帯の有無及び大きさを求めた。すなわち、好気性細菌にはブイヨン培地 (栄研) を、嫌気性細菌には GAM 培地 (日水) を、白癬菌にはサブロー培地 (日水) を用い、それぞれの液体培地 1 0 m l にあらかじめ常法通り前培養した各菌及びの胞子を 1 0 0 / m l になるように接種し、この中に本発明の抗菌消臭剤組成物を 0 . 0 5 ~ 1 0 % 添加後一定時間 (1 0 分) 経過したのち、この 0 . 1 m l を各培地で培養し、菌の生育を認めない最小濃度 (MCC) を求めた。また、最小生育阻止濃度 (M. I. C.) については、好気性細菌には*

* ブイヨン寒天培地 (栄研) を、嫌気性細菌には GAM 寒天培地 (日水) を、白癬菌にはサブロー寒天培地 (日水) を用い、それぞれの寒天培地表面にあらかじめ常法通り前培養した各菌及び白癬菌の胞子を 1 0 0 / m l になるように接種し乾燥させる。この上に本発明の抗菌消臭剤組成物を 5 % 添加した試料を塗布した濾紙片を乗せ培養し、濾紙片周囲の菌の成育を抑制した発育阻止帯 (濾紙片からの距離: mm) の大きさを求めた。

【 0 0 7 6 】 試験例 3 4 ~ 3 8 の抗菌消臭剤組成物について、前述の試験法にもとづいて抗菌効果を調べた。なお、試験例 3 5 ~ 3 8 の抗菌消臭剤組成物の比較として、KATHON CG を配合していない試験例 3 4 を用いた。

【 0 0 7 7 】

【表 1 0 】

成分	試 験 例				
	34	35	36	37	38
ポリアクリルアミド (20% 水溶液)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
プロピレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
KATHON CG (*)	0	0.5	0.05	0.005	0.0005
精製水	to 100	to 100	to 100	to 100	to 100
配合量 (クロロメチルイソチアゾリノン + メチルイソチアゾリノン)					
	0	0.0075	0.00075	0.000075	0.0000075
安定性	○	○	○	○	○
pH	5.43	5.46	5.45	5.45	5.45

* クロロメチルイソチアゾリノン / メチルイソチアゾリノン (合計約 1.5% 水溶液)

【 0 0 7 8 】 表 1 0 の抗菌消臭剤組成物の MCC (%) の結果を表 1 1 に示す。

※ 【表 1 1 】

	試 験 例				
	3 4	3 5	3 6	3 7	3 8
シュート・モナス・エルギ・ノーザ	> 10	1	2	5	10
エシェリア・コリ	1	1	1	2	5
スタフィロコッカス・アウレウス	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
プロビオニバクテリウム・アタネス	0.5	1	1	0.5	0.5
トリコフィトン・メンタグロフィテス	> 10	2	2	5	5
ペニシリウム・クリソゲナム	> 100	1	2	5	5
キャンディダ・アルビカンス	> 100	2	2	5	5

【 0 0 8 0 】 表 1 1 の結果から明らかなように、KATHON CG を配合しない消臭剤組成物 (試験例 3 4) は、一部の微生物にしか有効な殺菌効果を示さないことがわかる。これに対して、KATHON CG を 0.0005 ~ 0.5 重量% (クロロメチルイソチアゾリノン + メチルイソチアゾリノンを 0.0000075 ~ 0.0075 重量%) 配合した抗菌消臭剤組成物は、真菌類のしてペニシリウム・クリソゲナム (Penicillium chrysogenu

m)、キャンディダ・アルビカンス (Candida albicans) も含めて試験されたすべての微生物に対して、有効な殺菌効果を示すことがわかる。

【 0 0 8 1 】 次に抗菌消臭剤組成物の阻止円発育阻止帯 (mm) の結果を表 1 2 に示す。

【 0 0 8 2 】

【表 1 2 】

	試 験 例				
	34	35	36	37	38
シェット・モナス・エルギ・ノーザ	2	28	20	10	4
エシェリヒア・コリ	1	26	18	12	3
スタフィロコッカス・アウレウス	5	35	30	15	5
プロピオニバクテリウム・アケネス	3	28	23	18	4
トリコフィトン・メンタグロフイテス	0	15	13	10	1
ペニシリウム・クリソゲナム	0	18	15	11	2
キャンディダ・アルビカンス	0	20	18	12	3

【0083】表12より明らかなように、KATHON CGを配合しない消臭剤組成物（試験例34）は、一部の微生物にしか発育阻止効果を示さないことがわかる。これに対して、KATHON CGを0.0005重量%以上（クロメチルイソチアゾリンオン+メチルイソチアゾリンオンを0.0000075重量%以上）配合した抗菌消臭剤組成物は、真菌類のペニシリウム・クリソゲナム（*Penicillium chrysogenum*）、キャンディダ・アルビカンス（*Candida albicans*）も含めて試験されたすべての微生物に対して、発育阻止効果を示すことがわかる。また、より有効な発育阻止効果を得るためには、KATHON CGを約0.001重量%以上（クロメチルイソチアゾリンオン+メチルイソチアゾリンオン約0.000015重量%以上）の配合量が好ましいことがわかる。

【0084】以上のように、本発明の有効成分であるビグアニジンポリマーと、クロロメチルイソチアゾリンオン及び／又はメチルイソチアゾリンオンを組合わせた消臭組成物はキッチンの三角コーナー、エアコン及び下水管臭に代表されるカビ由来の悪臭に対して優れた消臭効果を発揮する。そして、このビグアニジンポリマーとクロロメチルイソチアゾリンオン及び／又はメチルイソチアゾリンオンを組合わせた消臭組成物においてグリコールを添加することにより持続性を持たせ空間に噴霧する際にもつまり等の問題がない抗菌消臭組成物を完成させた。

【0085】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に指定のない限り、配合量は重量%で示す。

【0086】実施例1 消臭剤

ビグアニジンポリマー	0.2
プロピレングリコール	5
KATHON CG	0.5
香料	適量
金属キレート剤	適量
防腐剤	適量
褐色防止剤	適量
精製水	残余

（製法）精製水に、金属キレート剤、褐色防止剤、ビグ

アニジンポリマー、KATHON CGを室温にて溶解し水相とする。プロピレングリコールに防腐剤、香料を溶解し、先の水相に混合溶解する。その後濾過する。

【0087】実施例2 消臭剤

ビグアニジンポリマー	0.2
ポリエチレングリコール1000	5
KATHON CG	0.01
アルコール	2
香料	適量
金属キレート剤	適量
防腐剤	適量
褐色防止剤	適量
精製水	残余

（製法）精製水に、金属キレート剤、褐色防止剤、ビグアニジンポリマー、KATHON CGを室温にて溶解し水相とする。アルコールに防腐剤、香料を溶解し、先の水相に混合溶解する。その後濾過する。

【0088】実施例3 消臭剤

ビグアニジンポリマー	15
ポリエチレングリコール400	2
アルコール	2
KATHON CG	0.001
香料	適量
金属キレート剤	適量
防腐剤	適量
褐色防止剤	適量
精製水	残余

（製法）精製水に、金属キレート剤、褐色防止剤、ビグアニジンポリマー、KATHON CGを室温にて溶解し水相とする。アルコールにポリエチレングリコール400、防腐剤、香料を溶解し、先の水相に混合溶解する。その後濾過する。

【0089】実施例4 消臭布

（消臭剤）

ビグアニジンポリマー	0.5
ポリエチレングリコール1500	5
アルコール	4
KATHON CG	0.2

香料	適量
金属キレート剤	適量
防腐剤	適量
褐色防止剤	適量
精製水	残余

(製法) 精製水に、金属キレート剤、褐色防止剤、ビグアニジンポリマー、KATHON CGを室温にて溶解し水相とする。アルコールにポリエチレングリコール、防腐剤、香料を溶解し、先の水相に混合溶解する。その後濾過する。

(消臭布) 上記消臭剤を坪量 30 g/m^2 のポリエチレンと綿からなる不織布の一面側に実施例 4 の消臭剤溶液の含浸量が不織布 100 重量部に対して 50 重量部となるように塗布し、消臭布を得た。

【0090】実施例 5 消臭布

(消臭剤)

ビグアニジンポリマー	1.0
プロピレングリコール	5
アルコール	44
KATHON CG	0.2
香料	適量
金属キレート剤	適量
防腐剤	適量
褐色防止剤	適量
精製水	残余

(製法) 精製水に、金属キレート剤、褐色防止剤、ビグアニジンポリマー、プロピレングリコールを室温にて溶*

* 解し水相とした。アルコールに防腐剤、香料を溶解し、先の水相に混合溶解した。その後濾過した。

(消臭布) 上記消臭剤を坪量 40 g/m^2 のパルプとレーヨンからなる不織布に実施例 5 の消臭剤溶液を滴下含浸させ、含浸量が不織布 100 重量部に対して 50 重量部となるようにした消臭布を得た。

【0091】

【発明の効果】 本発明によれば、有効成分としてビグアニジンポリマーと、グリコールと、クロロメチルイソチアゾリンオン及び／又はメチルイソチアゾリンオンとを含有する抗菌消臭剤組成物を用いることにより従来の消臭剤と比較してカビを含む微生物由来の悪臭の消臭効果とその持続性に優れた消臭効果を持つ消臭組成物を得ることができる。そして、本抗菌消臭剤組成物は、空間に散布したり、不織布に塗布もしくは含浸することにより効率的に消臭することができる。また、この組成物において空間噴霧した場合により持続性に優れかつ、つまり等で問題のない優れた製品を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

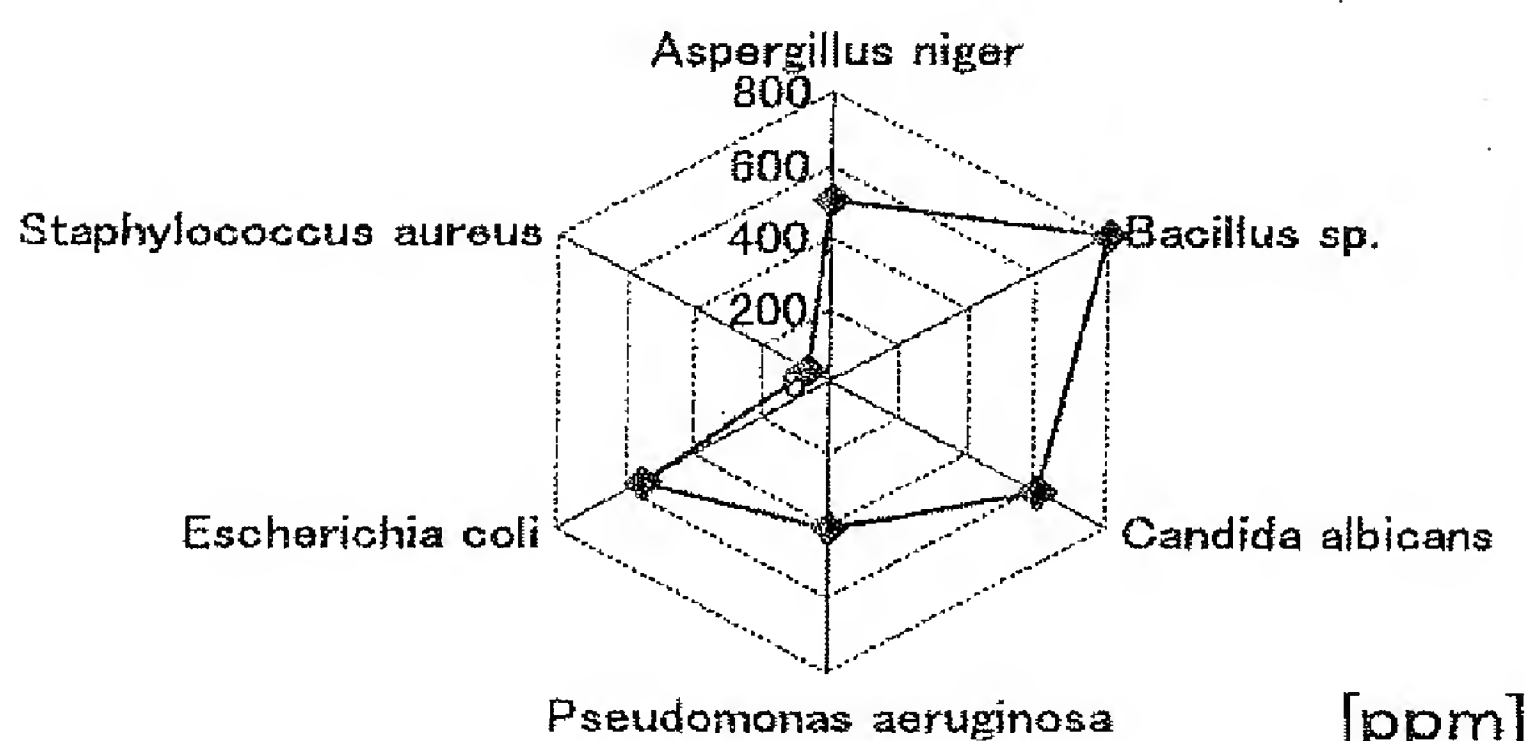
【図 1】 ビグアニジンポリマーの各微生物に対する抗菌効果を示す図である。

【図 2】 本発明の抗菌消臭剤組成物のアンモニアに対する消臭効果の持続性を示す図である。

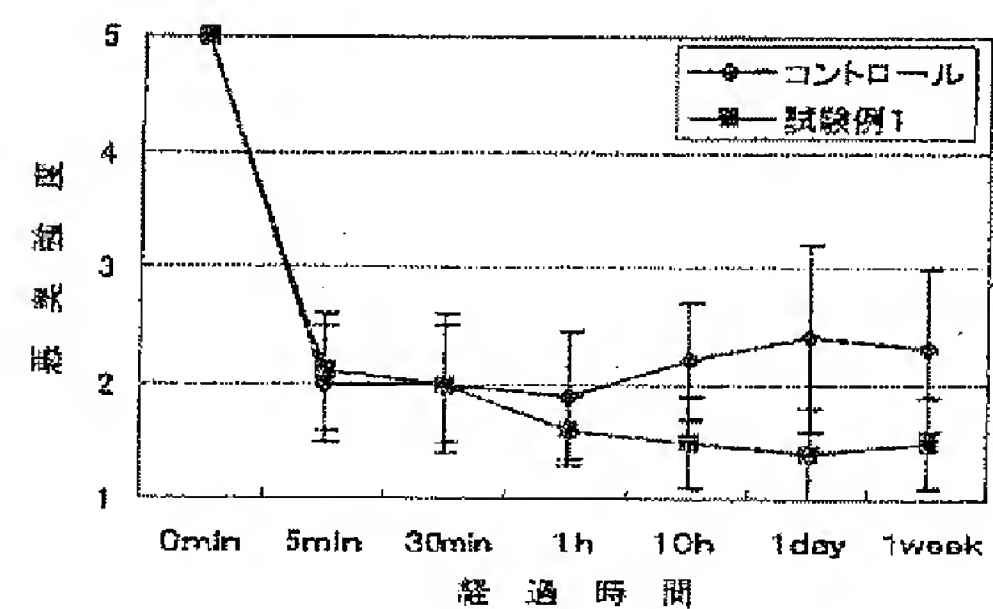
【図 3】 本発明の抗菌消臭剤組成物のトリメチルアミンに対する消臭効果の持続性を示す図である。

【図 4】 本発明の抗菌消臭剤組成物のキッチン三角コーナーに対する消臭効果の持続性を示す図である。

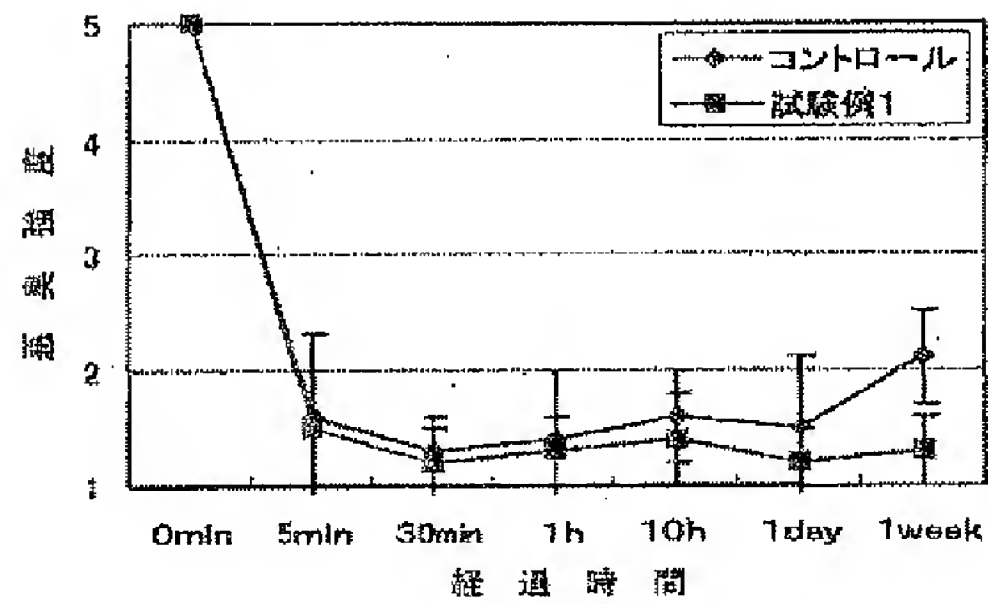
【図 1】



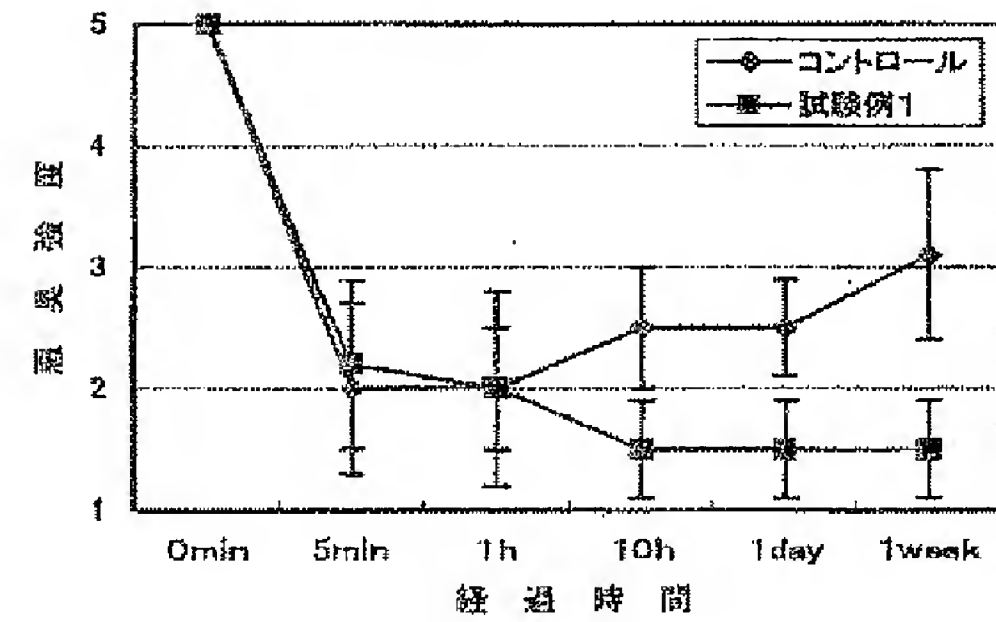
【図 2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 小川 滋之
神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号
株式会社資生堂リサーチセンター（新横
浜）内

(72)発明者 伊藤 建三
神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号
株式会社資生堂リサーチセンター（新横
浜）内

Fターム(参考) 4C080 AA06 BB02 BB05 CC02 CC12
HH04 HH05 HH09 JJ06 KK03
KK06 KK08 LL03 LL04 LL10
MM17 MM18 MM28 NN15 NN24
NN26 NN27 NN28 QQ01 QQ03